ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

91. BAND, 1. HEFT
MIT 31 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 29. FEBRUAR 1960)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1960

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I. Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter" von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

91. Band / 1. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Breitenbach, J. W. und **H. Gabler.** Zur Kenntnis der elektrochemischen Polymerisationsanregung (Kurze Mitteilung) 202

Gupta, Chandra Prakash, Die Wechselwirkung zwischen Chlorwasserstoffgas und Äthanol in flüssiger Phase unter dem Einfluß von Wechselstromfeldern, 2. Mitt. 152

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Untersuchung der mit Zieglerschen Katalysatoren verlaufenden Polymerisation von Äthylen

Von

Gy. Ghymes, A. Simon und I. Andor

Aus dem Forschungsinstitut der Industrie für organische Chemie und Kunststoffe, Budapest

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 17. August 1959)

Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf den Mechanismus der Äthylenpolymerisation, die mit Katalysatoren aus $Al(C_2H_5)_3$ und $TiCl_4$ ausgeführt wurden. Dabei wurde der Einfluß der Katalysatorkonzentration, der Temperatur und des Molverhältnisses der Katalysatorkomponenten auf die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation festgestellt. Zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen dem durchschnittlichen Molekulargewicht der polymerisierten Produkte und der Polymerisationsdauer wurden Messungen ausgeführt. Unsere Meßresultate weisen auf folgende Annahmen hin:

a) Das Wachstum der Ketten des Polymeren ist keine Momentreaktion, sondern ein in der Zeit gut verfolgbarer, langsamer Prozeß.

b) Während der Polymerisation ist die Zahl der wachsenden Ketten konstant.

c) Unter gewissen Verhältnissen entstehen an den festen Katalysatoren primäre Zentren mit großer Aktivität und sekundäre Zentren mit geringer Aktivität, wovon jedes imstande ist, obgleich in verschiedenem Maße, Äthylen zu polymerisieren.

Unsere sich auf die Katalysatorbildung und den Polymerisationsmechanismus beziehenden Annahmen wurden auf Grund analytischer und kinetischer Messungen durch Gleichungen beschrieben.

Seit der namhaften Erfindung von *K. Ziegler*[1] befaßten sich zahlreiche Forscher mit der Untersuchung und Behandlung der Niederdruckpoly-

[1] *K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil* und *H. Martin*, Angew. Chemie **67**, 541 (1955).

merisation des Äthylens[2, 3]. Den Polymerisationsmechanismus kann man jedoch auch heute noch nicht als vollkommen geklärt betrachten. In der vorliegenden Mitteilung möchten wir über den Polymerisationsmechanismus, in dessen Zusammenhang sich einige neue Annahmen ergeben haben, weitere Daten bekanntgeben.

Unter Fortsetzung unserer früheren Untersuchungen[4] wurden die hier angeführten Messungen ebenfalls mit einem Gemisch von Aluminiumtriäthyl-Titantetrachlorid ausgeführt, wobei wir den Einfluß folgender Faktoren auf die Polymerisation des Äthylens studierten:

1. Katalysatorkonzentration,
2. Verhältnis der Katalysatorkomponenten zueinander,
3. Einfluß der Temperatur auf den Katalysator und auf die Polymerisationsgeschwindigkeit,
4. Wirkung der Polymerisationsdauer auf das Molgewicht des Polymeren.

1. Experimenteller Teil

Die Polymerisationsversuche wurden bei Atmosphärendruck ausgeführt. Die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit wurde mittels einer dynamischen Methode bestimmt, d. h. die in den Reaktionsraum eintretende Äthylenmenge wurde mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit eingeführt und die aus dem Reaktionsraum entweichende Gasmenge als Funktion der Zeit gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases war so gewählt worden, daß sie unter gegebenen Verhältnissen immer größer war als die Äthylenmenge, die vom System an jeder beliebigen Stelle der Polymerisation verbraucht werden konnte. Bei der Messung der Äthylenmenge fanden Ventilgasuhren Verwendung. Vor der Gasuhr wurde das aus dem Reaktionsraum austretende Gas durch einen Kühler geleitet und auf die Temp. des eintretenden Gases gebracht. Da wegen des Systemwiderstandes eine sich während der Reaktion verändernde Druckdifferenz auftritt, mußten die Gasuhren auf verschiedene Druckdifferenzen kalibriert werden.

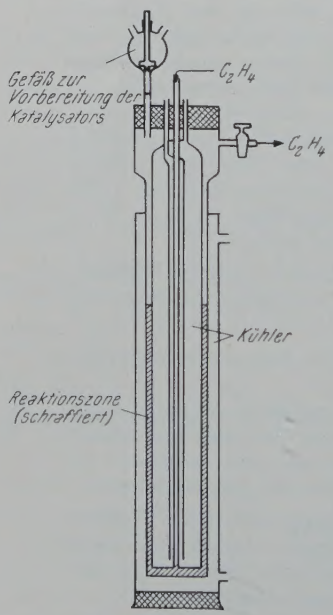


Abb. 1. Filmreaktor

Die konstante Temp. des Reaktionsgemisches bei Zimmertemp. ließ sich nur mit Hilfe eines Filmreaktors verwirklichen (Abb. 1). In

[2] *H. Hagen*, Kunststoff-Rdsch. **4**, 81 (1957).
[3] *K. Koulen*, Kunststoffe-Plastics **5**, 149 (1958).
[4] *L. Kovács, A. Simon, Gy. Ghymes* und *L. Kollár*, Magy. Kém. Lapja **13**, 180 (1958).

diesem Gerät spielte sich die Polymerisation zwischen zwei konzentrischen Glasröhren ab. Den Reaktionsraum bildete ein 2–4 mm breiter Ring, dessen beide Wände auf konstanter Temp. gehalten wurden. Das Äthylen trat unten in den Reaktionsraum ein und perlte durch eine 80—90 cm hohe Flüssigkeitssäule. Die Vorbereitung und Zuführung des Katalysators fand über das am oberen Teil des Reaktors angebrachte Gefäß statt. Die Abflußröhre des Gefäßes wurde durch einen als Rührer ausgebildeten geschliffenen Stöpsel verschlossen. In dem Gefäß wurden die Lösungen von Titantetrachlorid und Aluminiumtriäthyl unter ständiger Stickstoffspülung und starkem Rühren gemischt. Die entstandene Katalysatorsuspension ließen wir dann nach Aufziehen des Rührerstöpsels in den Reaktor hineinfließen, wo die Verdünnung bis zur gewünschten Konzentration erfolgte. Das Rühren des Reaktionsgemisches besorgte das hinüberströmende Äthylen selbst. Temperaturkontrollzwecken diente ein in der Reaktionszone angebrachter, in eine Glasphiole eingeschmolzener, kalibrierter Thermistor. Die Temp. war während der Polymerisation selbst unter ungünstigsten Verhältnissen mit einer Genauigkeit von 1—2° C konstant. Jeder Polymerisationsvorgang verlief in trockener, sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre.

Als Polymerisationsmedium fand Leichtbenzin (Sdp. 90—120° C) Verwendung, wovon nach dem Trocknen über Na und nach dem Abdestillieren über Na die gelöste Luft mit Stickstoff ausgetrieben wurde; die Lagerung desselben erfolgte in Stickstoffatmosphäre. Als Monomeres diente Äthylen in 97—98proz. Reinheit, das vor Verwendung über Silikagel, Phosphorpentoxyd, eine Lösung von Aluminiumalkyl und über trockene, mit Stickstoff von Sauerstoff befreite Aktivkohle geleitet wurde. Das Titantetrachlorid war Qualitätsware (purum) und wurde von Kupferstaub in Stickstoffatmosphäre abdestilliert. Das Aluminiumtriäthyl war ein chloridfreies destilliertes Produkt.

2. Meßresultate

Die Bruttogeschwindigkeit der Äthylenpolymerisation wurde durch die in verschiedenen Zeitpunkten stattgefundene Messung des Monomerverbrauchs ausgeführt. Wir geben die erhaltenen Resultate in zweifacher Weise an:

Wird die auf die Zeitintervalle $\tau_i — \tau_{i-1} = \Delta\,\tau_i$ fallende verbrauchte Monomermenge Δm_i in den Zeitpunkten $\tau_1, \tau_2 \ldots \tau_i$ der Polymerisation gemessen, so kommt mit dem Quotienten $\Delta m_i/\Delta\tau_i$ die Geschwindigkeit des Monomerverbrauches zum Ausdruck. Werden nun diese Quotienten als Funktion τ angegeben, so erhält man die Kurve für die Differenz in der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die gesamte, vom System bis zum Zeitpunkt τ_i verbrauchte Monomermenge M_τ läßt sich durch die Summierung der Werte Δm_i ermitteln. Demnach erhält man durch die Darstellung der Werte $\sum_0^i \Delta m_i = M_\tau$ als Funktion τ die Integralkurve der Polymerisationsgeschwindigkeit. Da die Messungen dynamisch und bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit vorgenommen wurden, darf man die Monomerkonzentration im Polymerisationsmedium als konstanten Wert betrachten.

2. 1. Einfluß der Katalysatorkonzentration

Unter Katalysatorkonzentration verstehen wir die Summe der in 100 g Dispersionsmedium (Lösungsmittel) befindlichen Menge von $Al(C_2H_5)_3$ und $TiCl_4$ in Gramm (K%). Unsere Untersuchungen der Polymerisation fanden bei 21° C mit einer Katalysatorkonzentration von K = 0,5—3% statt. Das Molverhältnis der Katalysatorkomponenten betrug 1:1. In Abb. 2 sind die Meßresultate in Form von Differenzkurven angegeben. Wie ersichtlich, ändert sich die Geschwindigkeit des Äthylenverbrauchs der Maximumkurve gemäß. Der Maximalwert nimmt bei Zunahme der Katalysatorkonzentration ebenfalls zu. Der zum Maximum gehörende Zeitwert schwankt mehr oder weniger. Die Polymerisation konnte bei höheren Werten als K = 1,5% nicht länger als 30—35 Min. fortgesetzt werden, da die entstandene große Menge der Polymeren den engen Reaktionsraum verstopfte und so die Messung im weiteren Abschnitt nicht mehr möglich war, was auch aus der Abbildung hervorgeht. Bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen konnte nämlich die Messung so lange fortgesetzt werden, bis sich der Äthylenverbrauch auf annähernd Null vermindert hatte. Die gleichen Meßresultate sind in Abb. 3 in Form von Integralfunktionen dargestellt. Eine Annäherung der Integralfunktion ergibt sich in guter Übereinstimmung durch folgende Gleichung (1)[5]:

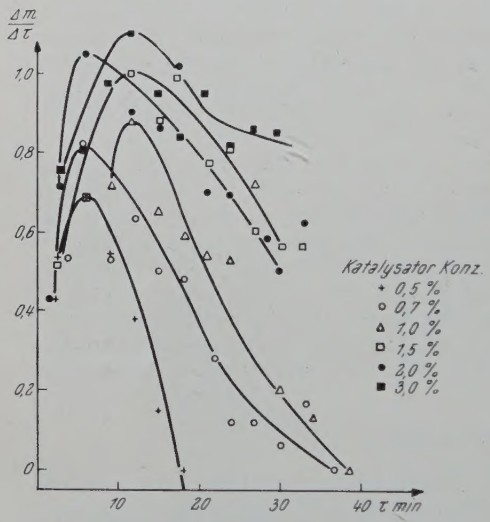


Abb. 2. Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen. Differenzkurven

$$M_\tau = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\tau/b} e^{-\frac{t^2}{2}} \cdot dt \qquad (1)$$

wo M_τ die während der Zeit τ verbrauchte Monomermenge bedeutet, t ist die Funktion von τ, C und b sind von τ unabhängige, jedoch von der Temperatur, Katalysatorkonzentration und dem Molverhältnis der Katalysatorkomponenten abhängige Parameter. Die Verwendung der

[5] Unter Zugrundelegung der Annäherungsberechnungen von Dr. *Karoly Jordán*.

Integralgleichung (1) wird durch Tabellen erleichtert, worin die berechneten Werte der Funktion

$$\Theta(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{e^{-\frac{t^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \cdot dt \tag{2}$$

zu finden sind[6]. Ist $x = \tau/b$, dann ergibt sich aus (2)

$$M_\tau = C\left[\Theta\left(\frac{\tau}{b}\right) - \frac{1}{2}\right] \tag{3}$$

Aus den Meßdaten ergeben sich die Werte C und b wie folgt: Die Extremwerte der Funktion (1): wenn $\tau = 0$, dann ist $M_\tau = 0$ und wenn $\tau = \infty$, dann $M_\infty = \frac{1}{2} C$. Wird also der zum Polymerisationsendpunkt gehörende Wert M_∞, wenn bereits $\Delta m/\Delta\tau = 0$, mit 2 multipliziert, so ergibt sich der Wert C. C ist daher das Zweifache des maximalen Monomerverbrauches. Der Wert b ist aus den Koordinaten M'_τ und τ' irgendeinen gemessenen Punktes der Funktion berechenbar. Eine Umformung der Gleichung (3) ergibt nämlich

$$\frac{M'_\tau}{C} + \frac{1}{2} = \Theta\left(\frac{\tau'}{b}\right);$$

in Kenntnis der linken Seite der Gleichung ist dann b aus dem Wert $\theta\left(\frac{\tau'}{b}\right)$ berechenbar.

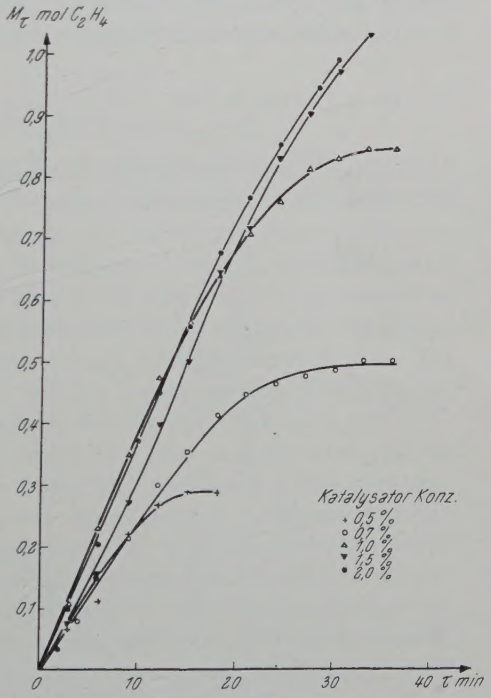


Abb. 3. Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen. Integralkurve

Die berechneten Werte C und b der in Abb. 3 dargestellten Funktion sind in Tab. 1 angeführt. Bei Polymerisationen mit höherer Katalysatorkonzentration als 1,5%, bei denen die Messung nicht bis zum Äthylenverbrauch 0 stattfinden kann, wurde der Wert M_∞ durch Extrapolation bestimmt.

[6] *P. Medgyessy* und *L. Takács*, Wahrscheinlichkeitsberechnung, Technisch-mathematische Übungen (Müszaki Matematikai Gyakorlatok C. V.) 326, Tankönyvkiadó, Budapest 1957.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, ist b annähernd das 10fache von C und der Wert von beiden steigt mit Zunahme der Katalysatorkonzen-

Tabelle 1

K %	M_∞ Mol Äthylen	C	b
0,5	0,287	0,574	7,49
0,7	0,509	1,019	15,04
	0,592	1,185	
1,0	0,866	1,732	16,02
1,5	1,132	2,264	22,90
	1,057	2,114	22,08
2,0	1,332	2,664	26,70

tration an. Zwischen Katalysatorkonzentration und den Konstanten C bzw. b besteht ungefähr folgender Zusammenhang:

$$C = A\left(\sqrt[3]{K} - B\right) \tag{4}$$

$$b = 10\,A\left(\sqrt[3]{K} - B\right) \tag{5}$$

A und B sind Konstanten mit den Werten $A = 4{,}35$ und $B = 0{,}63$. In Abb. 4 wurden die Werte von b und $10\,C$ als Funktion von $\sqrt[3]{K}$ dargestellt.

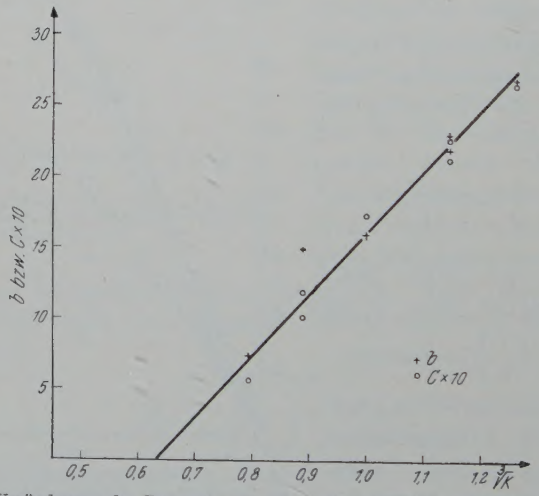


Abb. 4. Veränderung der Parameter C und b mit der Katalysatorkonzentration

2. 2. Einfluß des Molverhältnisses der Katalysatorkomponenten

Das Molverhältnis der Katalysatorkomponenten wird durch den Quotienten $\mu = \dfrac{\mathrm{Al(C_2H_5)_3\ Mol}}{\mathrm{TiCl_4\ Mol}}$ ausgedrückt. Das in die Untersuchung für

das Molverhältnis miteinbezogene Bereich ist $\mu = 0{,}7—4{,}0$. Die Polymerisationstemperatur beträgt 21° C. Wird die Polymerisation mit Katalysatoren verschiedener Molverhältnisse ausgeführt, so beschreiben die Differenzkurven ebenfalls Maximumfunktionen. In Abb. 5 sind die Meßresultate in integraler Form dargestellt. Wie ersichtlich, sinkt die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation mit zunehmendem Molverhältnis bis zum Wert von $\mu = 2{,}8$, die den Werten $\mu = 2{,}8$ und 4,0 entsprechenden Kurven weichen bereits kaum voneinander ab. Im Falle von $\mu > 1$ weisen die Kurven im Anfangsabschnitt eine geringe Inflexion auf, die bei zunehmendem μ immer größer wird, d. h. in diesem Fall handelt es sich bei der Polymerisation um eine Induktionsperiode.

Über ähnliche Meßresultate berichtet auch *Badin* bei den kinetischen Untersuchungen der mit Triisobutylaluminium und Titantetrachlorid katalysierten Äthylenpolymerisation[7]. Bei seinen Messungen tritt jedoch die von uns beobachtete Induktionsperiode nicht in Erscheinung.

2. 3. Einfluß der Temperatur auf den Katalysator und die Polymerisationsgeschwindigkeit

Bei den Messungen der Temperaturwirkung wurde ein Katalysator mit dem Molverhältnis $\mu = 1{,}0$ in 1proz. Konzentration verwendet. Um bei der Herstellung des Katalysators die durch die Temperatur verursachten eventuellen Differenzen zu vermeiden, erfolgte die Katalysatorbildung immer bei Zimmertemperatur (20° C). Die hergestellte, verhältnismäßig geringe Menge Katalysatorsuspension ließen wir in die auf die gewünschte Wärme temperierte große Menge Lösungsmittel fließen. Die Messungen wurden bei 10—40° C (Abb. 6) vorgenommen. Die Integralkurven der erhaltenen Resultate zeigen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Temperaturen von 14 bis 21° C am größten sind und bei zunehmender Temperatur bereits bedeutend abnehmen. Das mag eine Erklärung dafür sein, warum bei nicht thermostatierten Polymerisationen die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration kaum beeinflußt wird[4]. In solchen Fällen steigt nämlich die Temperatur während einer Polymerisation bei 20° C auf 60—80° C an und infolge der Einwirkung der hohen Temperatur verlangsamt sich der Prozeß so stark, daß er von der Katalysatorkonzentration praktisch unabhängig wird.

2. 4. Einfluß der Polymerisationsdauer auf das Molgewicht des Polymeren

Wird die Polymerisation bei derselben Katalysatorkonzentration und -zusammensetzung sowie bei derselben Temperatur und Äthylenströmungsgeschwindigkeit verschieden lang ausgeführt, so ist zu beobachten,

[7] *E. J. Badin*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6545 (1958).

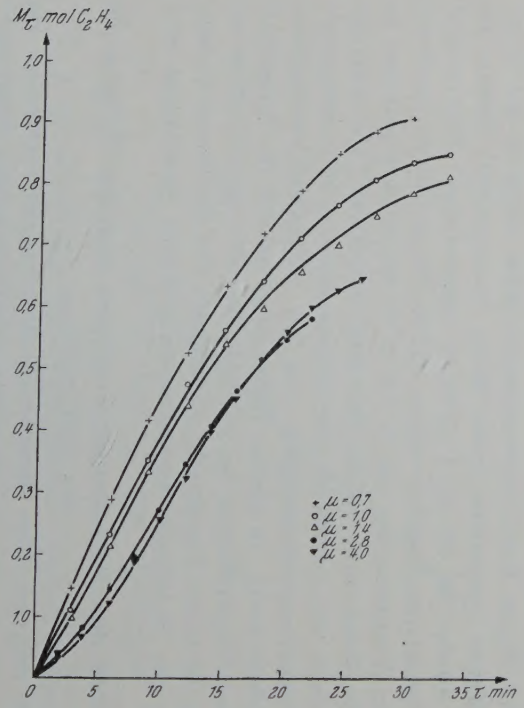


Abb. 5

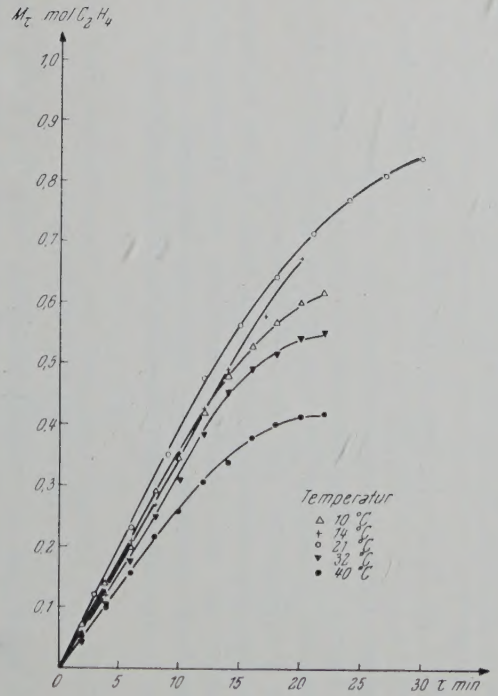


Abb. 6

Abb. 5. Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens bei Katalysatoren, die mit verschiedenen Molverhältnissen hergestellt wurden
Abb. 6. Temperatureinwirkung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens

daß das Molgewicht der Produkte mit der Zeitdauer der Polymerisation zunimmt (die mit Hilfe eines *Ostwald-Fenske*schen Viskosimeters ausgeführten Viskositätsmessungen fanden bei 120° C in Tetralinlösung statt).

Auffallend ist, daß die während der Polymerisation verbrauchte Anzahl der Äthylenmoleküle M_τ und der Quotient der entsprechend reduzierten Viskosität $\eta_{red.}$ abgesehen von experimetellen Fehlern, konstant ist (Tab. 2).

Die Messungen wurden bei 21° C mit einem Katalysator eines Molverhältnisses von $\mu = 1.0$ und einer Konzentration von 1,5% ausgeführt.

Tabelle 2

Reaktionszeit τ Min.	Verbrauchtes Äthylen M_τ Mol	$\eta_{red.}$	$M_\tau/\eta_{red.}$
3	0,0669	0,48	0,139
6	0,1577	1,20	0,131
6	0,1045	0,81	0,129
8	0,2335	1,80	0,130
10	0,2961	2,24	0,132
10	0,3177	2,34	0,136
15	0,4264	2,45	0,174
21	0,6536	10,00	0,065
27	0,8513	6,09	0,139
33	0,9877	15,00	0,066

3. Besprechung der Meßresultate

Die Meßresultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

a) Die Geschwindigkeit des Äthylenverbrauches (Differenzkurve) ist eine Maximumfunktion der Zeit.

b) Die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit wächst proportional der Kubikwurzel der Katalysatorkonzentration an.

c) Bei konstanter Katalysatorkonzentration nimmt die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit mit dem Anwachsen des Molverhältnisses von $Al(C_2H_5)_3:TiCl_4$ bis zum Molverhältnis von 2,8 ab. Bei größeren Molverhältnissen ändert sich die Geschwindigkeit nicht mehr wesentlich.

d) Die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit nimmt bei Temperaturen bis ungefähr 20° C zu, bei noch höheren Temperaturen aber bedeutend ab.

e) Mit der Reaktionszeitdauer nimmt das Molgewicht der polymerisierten Produkte zu. Die Zahl der während der Reaktion verbrauchten Äthylenmoleküle und der Quotient der reduzierten Viskosität ist konstant.

Auf Grund der unter Punkt e) beschriebenen Feststellung läßt sich der Schluß ziehen, daß sich die Zahl der während der Polymerisation anwachsenden Ketten nicht verändert, ferner, daß das Kettenwachstum nicht augenblicklich vonstatten geht, sondern ein Prozeß ist, der in der Zeit mit gut meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Die Geschwindigkeit des Kettenwachstums ist durch die übliche Gleichung beschreibbar:

$$v_n = k_n \cdot [R'] \cdot [M] \tag{6}$$

wo $[R']$ die augenblickliche Konzentration der zum Wachstum fähigen Zentren, $[M]$ die augenblickliche Konzentration des Monomeren und k_n die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums ist. Da die Messungen dynamisch ausgeführt wurden, verändert sich $[M]$ in dieser Gleichung nicht, das Lösungsmittel war also stets mit Äthylen gesättigt. Da der Prozeß eine heterogene Katalyse ist, ist die Annahme berechtigt, daß der Wert $[M]$ während des Anwachsens um den festen Katalysator in einem Maße abnehmen kann, das von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt wird. Eine Wahrscheinlichkeit hierfür besteht darum nicht, weil sich im Anfangsabschnitt der Reaktion in der Bruttogeschwindigkeit des Prozesses, je nachdem, ob das Lösungsmittel vorher mit Äthylen gesättigt war oder nicht, kein bemerkenswerter Unterschied ergibt, ferner, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Äthylens gesteigert wird, gleichzeitig auch das an der Differenzkurve der Polymerisationsgeschwindigkeit wahrnehmbare Maximum zunimmt. Daraus geht hervor, daß unter gegebenen experimentellen Verhältnissen die Diffusionsgeschwindigkeit größer ist als die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerisation. Unsere Ausgangsfeststellung war jedoch, daß die Zahl der Ketten während der Polymerisation konstant ist und daher auch die Werte von $[R']$ konstant sind. Da in der Gleichung (6) also keine variable Quantität auftritt, müßte auch die Geschwindigkeit des Äthylenverbrauches eine konstante sein. Demgegenüber stellten wir gerade in Punkt a) fest, daß von der Geschwindigkeit des Äthylenverbrauches eine Maximumkurve beschrieben wird. Um diesen Widerspruch zu klären, hat man auch den Mechanismus der Katalysatorbildung zu untersuchen.

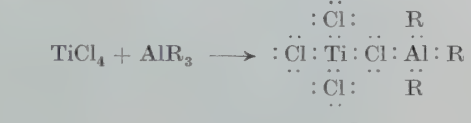
3. 1. Mechanismus der Katalysatorbildung

In einer unserer früheren Arbeiten[8] wurden auf Grund analytischer Untersuchungen die Bruttoprozesse der Entstehung von Komplexverbindungen des Katalysators und die Summenformel des Komplexes als Funktion des Molverhältnisses $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$ klargestellt. Aus den Resultaten der Analyse ließ sich feststellen, daß bei der Mischung von

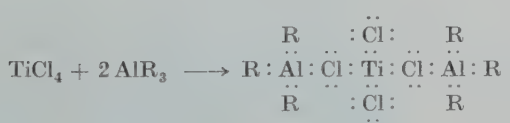
[8] *A. Simon, L. Kovács, L. Kollár* und *Gy. Dezsényi*, Mh. Chem. **90**, 443 (1959).

$Al(C_2H_5)_3$ und $TiCl_4$ unterhalb des Molverhältnisses von 1,5 1,25 Mol und bei 1,5 und höheren Molverhältnissen 2 Mol freie Äthylradikale für jedes Mol $TiCl_4$ entstehen, die sofort durch Disproportionierung Äthan und Äthylen bilden. Ferner ist bekannt, daß sich das vierwertige Titan während der Komplexbildung zu drei- bzw. zweiwertigem reduziert[4, 9]. Der Reduktionsgrad des Titans ist desto höher, je größer das Molverhältnis ist.

Als erste Stufe des Reduktionsmechanismus ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Entstehung eines Komplexes zu betrachten, der infolge der großen Elektronenaffinität des Aluminiumtrialkyls das Resultat einer zwischen dem Al-Atom des AlR_3 und — abhängig von der AlR_3-Menge — einem oder mehreren Cl-Atomen des $TiCl_4$ zustandekommenden koordinativen Bindung ist[9, 10].

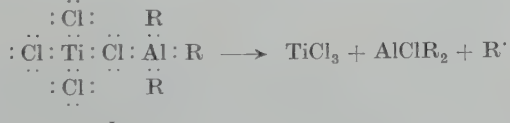


I

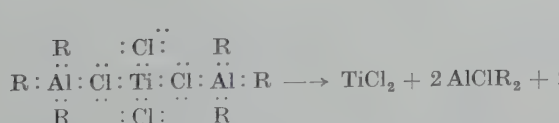


II

Der entstandene I. und II. Komplex zerfällt nach *Cooper* und *Rose*[9].



I



II

Die Entstehung des II. Komplexes findet jedoch nur bei größerem Überschuß an Alkyl statt.

Die Akzeptor-eigenschaft des Aluminiumalkyls bildet die Basis der Komplex-entstehung. Mit Leitfähigkeits- und polarographischen Unter-

[9] *M. L. Cooper* und *J. B. Rose*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 797.
[10] *H. Uelzmann*, J. Polym. Sci. **32**, 457 (1958).

suchungen ist von *E. Bonitz* nachgewiesen worden[11], daß sich die Dissoziation des Aluminiumalkyls wie folgt abspielt:

a) $AlR_3 \rightarrow [AlR_2]^+ + R^-$

b) $AlR_3 + R^- \rightarrow [AlR_4]^-$

Die entstehenden Ionen sind äußerst reaktionsfähig. An der Reaktion zwischen $TiCl_4$ und AlR_3 können also nicht nur nicht-dissoziierte AlR_3-Moleküle, sondern auch Ionen teilnehmen.

Hinsichtlich der Struktur des festen Komplexes machen *Cooper* und *Rose*[9] die Bemerkung, daß auf Grund der von *Howells* nicht publizierten Untersuchungen wahrscheinlich im Kristallgitter des $TiCl_2$ bzw. $TiCl_3$ die Gitterpunkte Cl von komplexen $AlClR_3$-Gruppen substituiert werden. Obwohl ausgedehntere experimentelle Beweise hierfür noch nicht vorliegen, scheint diese Annahme sehr berechtigt zu sein.

Wie bekannt, weist sowohl $TiCl_3$ als auch $TiCl_2$ die Struktur eines Schichtgitters auf[12–14]. An der Oberfläche der einzelnen Gitterschichten befinden sich Chloratome. Die Schichten werden längs der Ebenen der Chloratome lediglich von den *van der Waals*schen Kräften zusammengehalten. Nach Versuchen von *Hargitay* und Mitarb.[15] kann das Kristallgitter durch Einwirkung von Aluminiumalkyl aufgespalten werden und das Aluminiumalkyl vermag durch die entsprechenden Chloratome an der Oberfläche mit dem Titanhalid Koordinationskomplexe zu bilden. Es ist anzunehmen, daß durch die Vermittlung des Cl-Atoms nicht zwischen jedem einzelnen Ti- und Al-Atom eine Komplexbildung zustande kommt, sondern der entstandene Komplex mit dem freigebliebenen Titanchlorid einen Mischkristall bildet.

Es gibt eine Eigenschaft der Übergangsmetalle, sowohl Kationen als auch Anionen auszubilden. Deshalb ist anzunehmen, daß die metallorganische Komponente des zwischen Titanhalid und Aluminiumalkyl zustandekommenden Komplexes nicht nur ein nicht-dissoziiertes Aluminiumtriäthyl, sondern auch ein $[AlR_2]^+$-Kation oder $[AlR_4]^-$-Anion sein kann. Wir wollen unsere Annahmen mit folgendem unterstützen:

a) Die Strukturformel der festen Komplexverbindung ist bei den gegebenen Molverhältnissen nicht aus der festgestellten Summenformel und in dem experimentell nachgewiesenen Valenzzustand von Ti mit Hauptvalenzen beschreibbar.

---

[11] *E. Bonitz*, Chem. Ber. **88**, 742 (1955).
[12] *W. Klemm* und *E. Krose*, Z. anorg. Chem. **253**, 218 (1947).
[13] *A. F. Wells*, Structural Inorg. Chem. [Oxford] **1950**, 78 und 278.
[14] *G. Natta, I. Pasquon* und *E. Giachetti*, Angew. Chem. **69**, 213 (1957).
[15] *B. Hargitay, L. Rodriguez* und *M. Miotto*, J. Polym. Sci. **35**, 559 (1959).

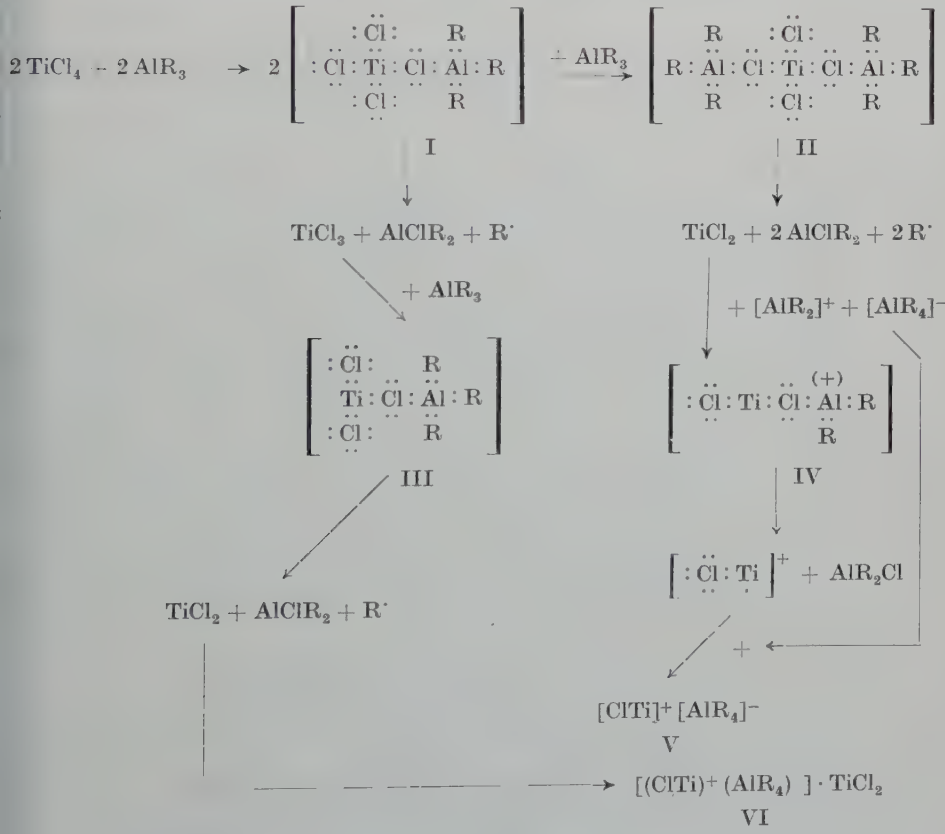
b) Die Summenformel des festen Komplexes verändert sich innerhalb des Molverhältnisses 1—3 als Funktion des Molverhältnisses *ununterbrochen*.

c) Es ist nicht gelungen, eine stabile Titanhalogenalkylverbindung herzustellen, demnach läßt sich dem Ti-Atom kein durch Hauptvalenz verbundenes Äthyl beiordnen.

Auf Grund des oben Dargelegten wurden die vorausgesetzten Strukturformeln der bei verschiedenen Molverhältnissen entstandenen Katalysatorkomplexe (VI), (VII) und (VIII) angegeben.

Molverhältnis $AlR_3:TiCl_4 = 3$

Bruttoprozeß: $2\,TiCl_4 - 6\,AlR_3 = AlTi_2Cl_3R_4 + 5\,AlR_2Cl + 4\,R^{\cdot}$

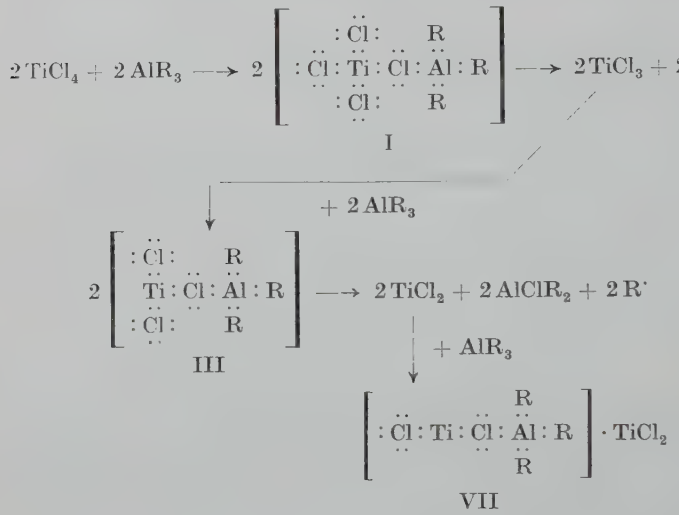


Während des Prozesses entstanden insgesamt:

$5\,AlClR_2$ und $4\,R^{\cdot}$

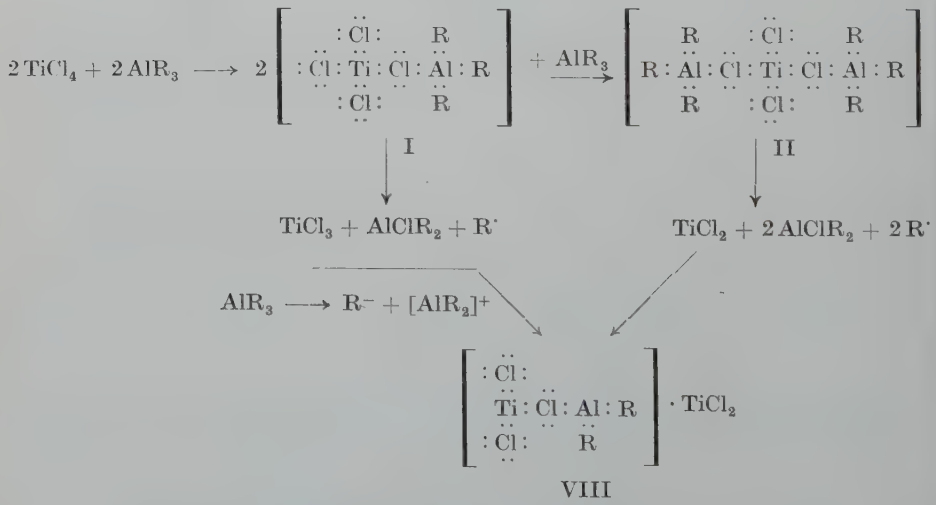
Molverhältnis $AlR_3:TiCl_4 = 2{,}5$

Bruttoprozeß: $5\,AlR_3 + 2\,TiCl_4 = AlTi_2Cl_4R_3 + 4\,AlClR_2 + 4\,R^{\cdot}$



Molverhältnis $AlR_3:TiCl_4 = 2$

Bruttoprozeß: $4\,AlR_3 + 2\,TiCl_4 = AlTi_2Cl_5R_2 + 3\,AlClR_2 + 4\,R^{\cdot}$



Während des Prozesses entstanden insgesamt:

$3\,AlClR_2$ und $4\,R^{\cdot}$

Die Analyse des im Molverhältnis $\mu = 1$ hergestellten Katalysatorkomplexes zeigte, daß abhängig von der Konzentration an $Al(C_2H_5)_3$ und

$TiCl_4$ der Komplex mehr oder weniger zweiwertiges Titan enthält. Durch kinetische Untersuchungen wird jedoch bei einem Molverhältnis von $\mu = 1$ nur die Gegenwart des dreiwertigen Titans wahrscheinlich, da bei zunehmendem Molverhältnis der Reduktionsgrad des Titans zunimmt, die Polymerisationsgeschwindigkeit aber abnimmt. Daher ist anzunehmen, daß in diesem Fall zwei Komplexe mit verschiedener Struktur nebeneinander entstehen. Um eine Erklärung für die Struktur des einen Komplexes (X) zu erhalten, gehen wir vom Kristallgitter des $TiCl_3$ aus.

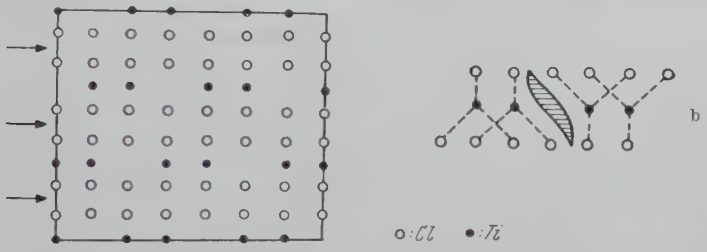


Abb. 7. Struktur des kristallinen $TiCl_3$. a Die Pfeile geben die möglichen Spaltungsebenen an. b Die gestrichelten Flächen stellen die relativen Elektronendichtestellen dar

Abb. 7 stellt die in die Ebene projizierte Struktur des kristallinen $TiCl_3$ dar. Spalten sich die Gitterschichten in der mit dem Pfeile bezeichneten Ebene auf, dann stellt sich bei der Untersuchung einer solchen Gitterschichtstruktur heraus, daß an der Oberfläche der Kristallschichte ein periodisch sich wiederholendes Segment vorhanden ist, an dem die Dichte der an der kovalenten Bindung nicht beteiligten Elektronen den anderen Teilen gegenüber verhältnismäßig größer ist (gestricheltes Feld in Abb. 7). An diesen Stellen ist nämlich die Entfernung der Ti-Atome voneinander ungefähr das Zweifache im Vergleich zu der von anderen Ti-Gitterpunkten, es weisen also die an der kovalenten Bindung nicht beteiligten Elektronenpaare der Cl-Atome eine größere Dichte auf. Es besteht die Möglichkeit, daß sich das $[AlR_2]^+$-Kation an diese Elektronenverdichtungsstellen durch eine koordinative Bindung so addiert, daß seine Lage nicht von vornherein über ein Cl-Atom irgendeinem Ti-Atom beigeordnet ist, sondern an den Elektronenverdichtungsstellen zu jedem beliebigen Cl-Atom gehören kann.

Molverhältnis $AlR_3 : TiCl_4 = 1$

Bruttoprozeß:

$$4\,AlR_3 + 4\,TiCl_4 = AlTi_4Cl_{12}R_2 + 2\,AlClR_2 + AlCl_2R + 5\,R^{\cdot}$$

$$2\,TiCl_4 + 2\,AlR_3 \longrightarrow 2\,\underbrace{\left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: & & R & \\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Ti}} & :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Al}} & :R \\ & :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: & & R & \end{array}\right]}_{\text{I}} \longrightarrow 2\,TiCl_3 + 2\,AlClR_2 + 2\,R^{\cdot}$$

$$2\,AlR_3 \longrightarrow 2\,[AlR_2]^+ + 2\,R^-$$

$$2\,TiCl_4 + AlR_2^+ \longrightarrow \left[\begin{array}{ccccccc} & :\ddot{Cl}: & & R & & :\ddot{Cl}: & \\ :\ddot{Cl}: & \ddot{Ti} & :\ddot{Cl}: & \ddot{Al} & :\ddot{Cl}: & \ddot{Ti} & :\ddot{Cl}: \\ & :\ddot{Cl}: & & R & & :\ddot{Cl}: & \end{array}\right] \rightarrow 2\,TiCl_3 + AlCl_2R + R^{\cdot}$$

IX

$$4\,TiCl_3 + [AlR_2]^+ \longrightarrow [(TiCl_3)_2\overset{+}{A}lR_2\,(TiCl_3)_2]$$

X

Während des Prozesses entstandene R^--Anionen formen sich durch Ladungsübertragung zu $R^{\cdot}$-Radikalen um. (Siehe auch den Prozeß mit $\mu = 2{,}0$.)

Neben den Prozessen, die zur Bildung des Komplexes (X) führen, spielt sich auch eine zu zweiwertigem Titan führende Reduktion mit geringerer Geschwindigkeit ab. Das Ti(II)-halid bildet dann mit dem während der Reduktion zustandegekommenen Aluminiumhalogenalkyl einen weniger aktiven Komplex (XI).

$$TiCl_4 + AlR_3 \longrightarrow \left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{Cl}: & & R & \\ :\ddot{Cl}: & \ddot{Ti} & :\ddot{Cl}: & \ddot{Al} & :R \\ & :\ddot{Cl}: & & R & \end{array}\right] \longrightarrow TiCl_3 + AlClR_2 + R^{\cdot}$$

I

$$+\,AlR_3$$

$$\left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{Cl}: & & R & \\ :\ddot{Cl}: & \ddot{Ti} & :\ddot{Cl}: & \ddot{Al} & :R \\ & :\ddot{Cl}: & & R & \end{array}\right] \longrightarrow TiCl_2 + AlClR_2 + R^{\cdot}$$

III

$$TiCl_4 + AlClR_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{Cl}: & & R & \\ :\ddot{Cl}: & \ddot{Ti} & :\ddot{Cl}: & \ddot{Al} & :\ddot{Cl}: \\ & :\ddot{Cl}: & & R & \end{array}\right] \longrightarrow TiCl_3 + AlCl_2R + R^{\cdot}$$

$$2\,TiCl_4 + 2\,AlR_3 \longrightarrow 2\left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{Cl}: & & R & \\ :\ddot{Cl}: & \ddot{Ti} & :\ddot{Cl}: & \ddot{Al} & :R \\ & :\ddot{Cl}: & & R & \end{array}\right] \longrightarrow 2\,TiCl_3 + 2\,AlClR_2 + 2\,R^{\cdot}$$

$$TiCl_3 + AlClR_2 \xrightarrow{2\,TiCl_3 \cdot TiCl_2} \left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{Cl}: & & R & \\ :\ddot{Cl}: & \ddot{Ti} & :\ddot{Cl}: & \ddot{Al} & :\ddot{Cl}: \\ & :\ddot{Cl}: & & R & \end{array}\right] \cdot 2\,TiCl_3 \cdot TiCl_2$$

XI

3. 2. Reaktionsmechanismus der Äthylenpolymerisation

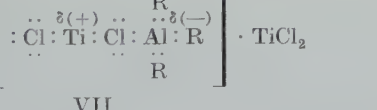
Für die Aktivierung des Äthylens und den Mechanismus des Kettenwachstums wurden verschiedene Theorien aufgestellt[9, 16–18]. Nach Überlegungen von *Uelzmann*[10] bringt die das Ti-Atom enthaltende Ionenkomponente des Katalysatorkomplexes mit dem π-Elektronenpaar des Olefins eine dative Bindung zustande. Die metallorganische Ionenkomponente zieht dann das gebundene Monomermolekül vom Ti-Atom an und neutralisiert die vom π-Elektronenmangel stammende Ladung durch eine Alkylgruppe, wodurch der ursprüngliche Zustand hergestellt wird und ein weiteres Monomermolekül in Reaktion zu treten vermag.

Diese Theorie ist jedoch auf Grund unserer bisherigen Erwägungen nur unter gewissen Einschränkungen aufrechtzuerhalten. Wie zu sehen ist, ändert sich durch die Bildung von Katalysatorkomplexen in verschiedenen Molverhältnissen auch die Struktur und Zusammensetzung von festen Komplexen. Obige Theorie darf lediglich auf die Struktur eines bestimmten Komplexes bezogen werden. Werden die Strukturen der zu verschiedenen Molverhältnissen gehörenden Katalysatoren gesondert berücksichtigt, so erhält man ein mehr verallgemeinertes Bild.

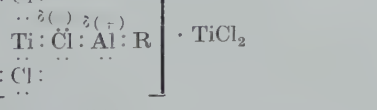
Bei den beschriebenen Strukturformeln ist zu beobachten, daß sich die positive Ladung bei abnehmendem Molverhältnis immer mehr auf die metallorganische Komponente verschiebt:

$\mu = 3{,}0$: $\cdot TiCl_2$

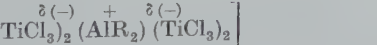
VI

$\mu = 2{,}5$:  $\cdot TiCl_2$

VII

$\mu = 2{,}0$:  $\cdot TiCl_2$

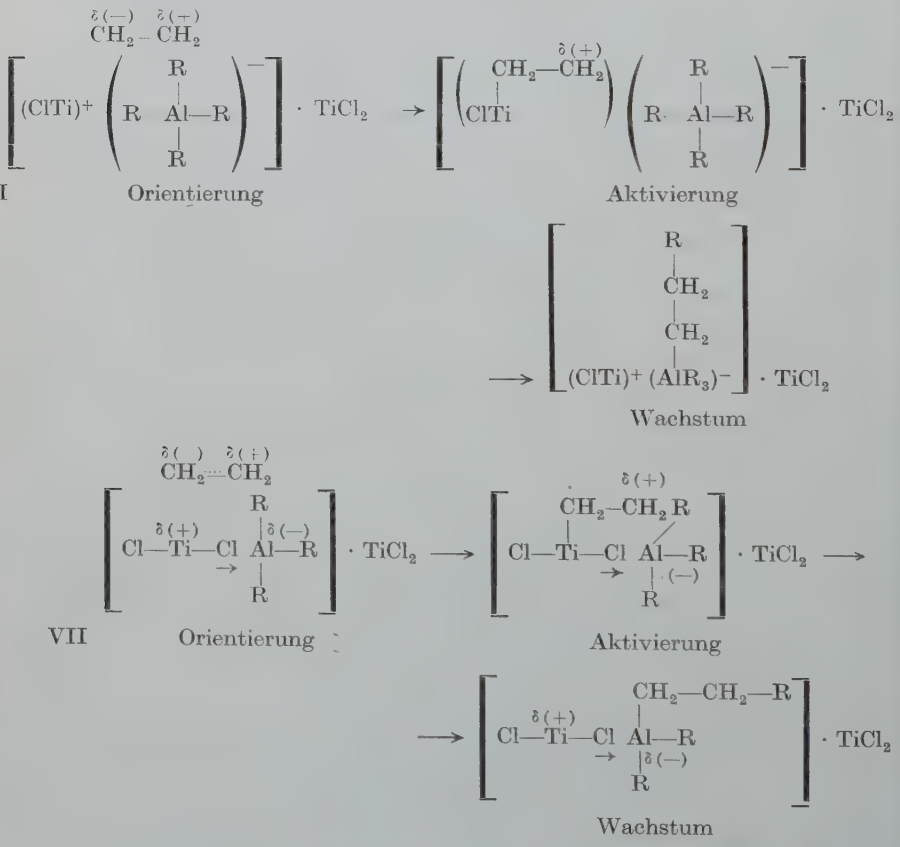
VIII

$\mu = 1{,}0$: 

X

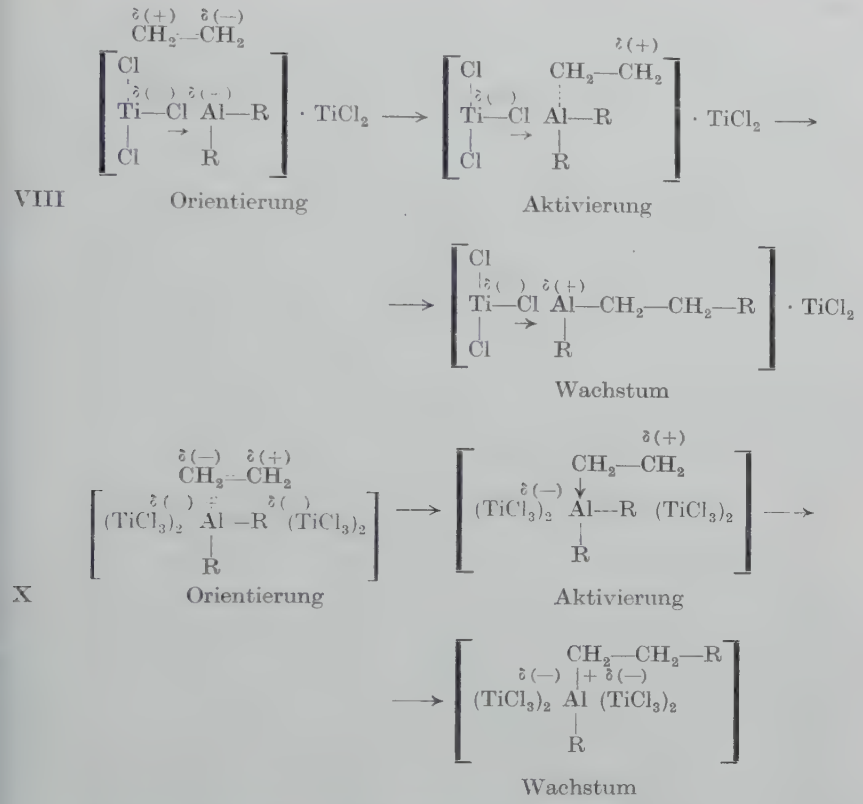
[16] *H. N. Friedlander* und *K. Oita*, Ind. Engng. Chem. **49**, 1885 (1957).
[17] *F. Patat* und *Hj. Sinn*, Angew. Chem. **70**, 496 (1958).
[18] *D. B. Ludlum, A. W. Anderson* und *C. E. Ashby*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1380 (1958).

Da es bisher nicht gelungen ist, Olefine kationisch zu polymerisieren, ist anzunehmen, daß sich die Orientierung und Aktivierung der Olefinmonomeren an den positiv geladenen Atomen abspielt. Andererseits läßt sich nach den mit markierten Kohlenstoffatomen durchgeführten Untersuchungen von *Natta*[19], das vom Aluminiumalkyl stammende Alkylradikal R als Kettenende in die Polymerkette ein. Durch diesen Umstand ergibt sich die Möglichkeit, daß das Kettenwachstum am Al-Atom so stattfindet, daß das aktivierte Monomere auf das Al-Atom hinüberwandert und seine Ladung von einem Alkylradikal neutralisiert wird, wenn die Orientierung und Aktivierung am Ti-Atom erfolgte. Dies ist der Fall bei Katalysatoren, die mit einem Molverhältnis von 3,0 und 2,5 hergestellt wurden.



Falls der Ladungsschwerpunkt (+-) auf dem Al-Atom liegt, dann findet Orientierung und Aktivierung an den gleichen Stellen statt:

[19] *G. Natta*, J. Polym. Sci. **34**, 21 (1959).



Vergleicht man diese Prozesse miteinander, so wird ersichtlich, daß die Orientierung beim Komplex (VI) die geringste ist, weil dort zwischen dem Chlortitankation und Aluminiumalkyl-anion eine regelrechte Ionenbindung besteht. Die stärkste Orientierung vermag jedoch bei Komplex (X) aufzutreten, da das Alkylaluminium unserer vorherigen Annahme gemäß keinem Ti-Atom stabil beigeordnet ist, sondern die Position der Elektronendichte festigt. Die bei den Komplexen (VII) und (VIII) auftretende Orientierung bildet zwischen den beiden Extremfällen einen Übergang.

Die Versuchsresultate stehen mit dieser Annahme in guter Übereinstimmung. Im Abschnitt 2.2 ist erläutert worden, wie die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit mit zunehmendem Molverhältnis bis zum Wert $\mu = 2{,}8$ abnimmt, darüber hinaus sich aber kaum verändert, außerdem ist die Kurveninflexion, d. h. Induktionsperiode, im Falle von $\mu = 1$ nicht wahrnehmbar, nimmt aber bei größeren Molverhältnissen als 1 immer mehr zu.

Selbstverständlich können sich im Hinblick darauf, daß sich die

Katalysatorstruktur innerhalb gewisser Grenzen mit dem Molverhältnis fortwährend verändert, oben angeführte Prozesse simultan abspielen.

Wir können, zurückkommend auf die bei den experimentellen Feststellungen aufgezeigten Widersprüche, nämlich, daß die Zahl der Polymerketten konstant ist, die Geschwindigkeit des Monomerverbrauchs sich hingegen ändert, mit folgender Erklärung dienen:

Den zu Polymerisationsuntersuchungen verwendeten Katalysator stellten wir durch Mischen der beiden Katalysatorkomponenten her, nach Verdünnung der erhaltenen Suspension wurde darin Äthylen polymerisiert. Aus den Bruttogleichungen der Katalysatorbildung geht hervor, daß bei der Mischung von $TiCl_4$ und $Al(C_2H_5)_3$ nicht nur ein fester Katalysatorkomplex, sondern auch $AlCl(C_2H_5)_2$ bzw. bei $\mu = 1$ auch $AlCl_2(C_2H_5)$ entsteht. Diese flüssigen Aluminium-alkylhalogenide waren in der Lösung zurückgeblieben und sind ebenfalls imstande zu dissozieren:

$$2\ AlCl(C_2H_5)_2 \rightleftharpoons [AlCl(C_2H_5)]^+ + [AlCl(C_2H_5)_3]^-$$

Das dissoziierte Aluminium-chloralkyl-kation ist imstande, mit dem an der festen Komplexoberfläche freigebliebenen Titanhalogenid einen Komplex zu bilden, der dann ebenfalls befähigt ist, Monomermoleküle zu orientieren und das Kettenwachstum zu induzieren. Die Entstehungsgeschwindigkeit solcher sekundärer Zentren ist jedoch bedeutend geringer als die primäre Komplexbildung, was auch aus der Tatsache hervorgeht, daß bei der Mischung von $TiCl_4$ und $AlCl(C_2H_5)_2$ sich erst nach einigen Minuten der Niederschlag bildet. Andernteils ist das sekundäre Zentrum wegen des am Aluminium vorhandenen Chlors von geringerer Aktivität und dadurch nur zur Polymerisation von kleineren Ketten geeignet. Nach Erreichung einer gewissen Länge verlegen sich diese Ketten auf die an den primären Zentren entstehenden Ketten, das sekundäre Zentrum aber wird durch die in der Lösung zurückbleibenden $(AlClR_3)^-$ Anionen desaktiviert.

Als Erklärung der experimentellen Erscheinungen nehmen wir an, daß es sich hier um einen in der Zeit gut meßbaren, langsamen Prozeß der Wachstumsgeschwindigkeit der bei der Mischung der Katalysatorkomponenten entstandenen, an den primären Zentren des festen Katalysators wachsenden Ketten handelt. Neben diesen Hauptketten bilden sich an den sekundären Zentren kleinere Ketten, die sich dann von Zeit zu Zeit durch Umordnung an die Hauptketten anknüpfen. Auf diese Weise ist die Zahl der wachsenden Ketten im Zeitdurchschnitt als konstant zu betrachten. Die Maximumfunktion der Geschwindigkeit des Monomerverbrauches ergibt sich daraus, daß die Geschwindigkeit der sekundären Zentrenbildung ein langsamerer Prozeß ist als die primäre Zentrenbildung, zu Beginn des Hauptkettenwachstums entstehen die

sekundären Ketten demnach nur bei einer geringen Zahl von Zentren. Durch das Anwachsen der Konzentration der sekundären Zentren verschiebt sich hingegen das Dissoziationsgleichgewicht der Aluminiumalkylhalogenide in der Lösung gegen die Dissoziation. Auf diese Weise wächst nach einiger Zeit die Konzentration der $(AlClR_3)^-$-Anionen so stark an, daß dadurch sowohl die primären als auch die sekundären Zentren desaktiviert werden und das Kettenwachstum aufhört. Die Geschwindigkeit des Äthylenverbrauches setzt sich aus der Wachstumsgeschwindigkeit der Hauptketten und der Geschwindigkeit von Bildung und Desaktivierung sekundärer Zentren zusammen, was vom Dissoziationsgleichgewicht des Aluminium-diäthylchlorids bestimmt wird.

Herrn Prof. Dr. *K. Jordán* wollen wir auf diesem Wege für seine uns bei der mathematischen Annäherung der Geschwindigkeitsfunktionen geleistete wertvolle Hilfe unseren besten Dank ausdrücken.

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, 17. Mitt.:[1]

Über die Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit ungesättigten Verbindungen

Von

R. Riemschneider und **B. E. Grabitz**[2]

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 13. August 1959)

An Hand von 35 Beispielen (Tab. 1) wird gezeigt, wie bei der Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) mit ungesättigten Verbindungen, insbesondere cyclischen, zu verfahren ist (Handhabung von I). I eignet sich zur Charakterisierung vieler ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Ester, Säureanhydride, u. zw. auch solcher, die keine ausgesprochenen Philodiene sind. Nicht in Betracht kommen ungesättigte Verbindungen, welche mit I reagierende Gruppen (z. B. NH_2, COOH) enthalten oder in unkontrollierbarer Weise der Adduktbildung mit I ausweichen.

Die Tatsache, daß hochsubstituierte Cyclopentadiene, wie z. B. Hexachlor-, Pentachlor-, Tetrachlor- und Hexabromcyclopentadien, als Komponenten für Dien-Synthesen verwendet werden können[3–6], war auf

[1] 16. Mitt., Z. Naturforsch. (im Druck); 15. Mitt., Z. Naturforsch. **14b**, 820 (1959); 14. Mitt., *R. Riemschneider* und *J.-C. Hilscher*, Z. analyt. Chem. **165**, 278 (1959). — Vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der 1. und 6. Mitt. dieser Reihe [Mh. Chem. **86**, 879 (1955); **83**, 802 (1952)] sowie der Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 11 und R 18, l. c. Fußnoten [3, 11].

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8 (Deutschland).

[3] 1. Mitt., *R. Riemschneider* und *A. Kühnl*, Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 11, Okt. 1947; C. A. **49**, 8216. Nochmals veröffentlicht in: Mh. Chem. **86**, 879 (1955). Begründung für die erneute Veröffentlichung auf S. 23 („Wiederentdeckungen").

[4] *E. A. Prill*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 62 (1947).

[5] Velsicol Corp., Brit. P. 614 931 (Dez. 1948).

[6] *R. Riemschneider*, Chim. et Ind. [Paris] **64**, 695 (1950); Addendum ebenda **65**, 60 (1951).

Grund gewisser Regeln, nach denen Art und Grad der Substitution an den addierenden Gruppen bei Dienen und auch Philodienen nachhaltig die Additionsgeschwindigkeit beeinflussen können, nicht ohne weiteres selbstverständlich.

Z. B. reagieren die Diene 1,2,3,4-Tetramethyl-butadien und 1,4-Dimethyl-2,3-diäthyl-butadien noch mit Philodienen[7], 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien kann jedoch nicht mehr zur Reaktion gebracht werden[8]. Ferner ist bekannt, daß sperrige Substituenten, wie z. B. der tert. Butylrest, in 2,3-Stellung am Butadien jede Adduktbildung, auch mit den wirksamsten Philodienen, hemmen[9]. Die Untersuchung der chlorsubstituierten Butadiene ergab, daß 2-Chlor-butadien schlecht mit Philodienen reagiert, 1-Chlor-butadien und 2,3-Dichlor-butadien dagegen zu keiner Dien-Synthese mehr fähig sind[10]. Hexachlorbutadien läßt sich ebenfalls nicht mit Philodienen zur Reaktion bringen. Allerdings zeigt gerade das Beispiel der oben genannten hochhalogenierten Cyclopentadiene, wie vorsichtig man mit der Aufstellung von Regeln und mit Voraussagen hinsichtlich der Verwendbarkeit von Verbindungen als Partner für Dien-Synthesen sein muß. Daß gerade das Hexachlorcyclopentadien (I) eine für Dien-Synthesen so geeignete Komponente ist, hängt, in Analogie zum Cyclopentadien selbst, mit der sterisch günstigen Lage der Doppelbindungen zusammen, ferner spielt seine außerordentliche Thermostabilität eine Rolle. Wichtig ist außerdem die Tatsache, daß I nicht mit sich selbst unter Di- oder Polymerisation reagiert, es sei denn, man arbeitet unter Bedingungen, die für Dien-Synthesen ausscheiden, z. B. unter Zusatz von Aluminiumchlorid. Die Nicht-dimerisierbarkeit von I ermöglicht sogar eine Umsetzung mit vielen ungesättigten Verbindungen, die normalerweise keine Dien-Synthesen eingehen, z. B. mit einfachen Olefinen[3] und aromatischen Verbindungen[3].

Diese Feststellungen über das reaktive Verhalten von hochchlorierten Cyclopentadienen sind in unserem Laboratorium im Zuge der Entwicklungen des Insektizids M 410[6] (amerikanische Entwicklung: Chlordan) in den Jahren 1944 -1946 gemacht worden. Auf den frühen Beginn unserer Untersuchungen[3, 11] sei hingewiesen, da es Parallelen (*J. Hyman*[5], *E. A. Prill*[4]) und „Wiederentdeckungen“[12] gibt. Vgl. in diesem Zusammenhang auch den Aufsatz „L'évolution du ‚1068', ou ‚M 410', ou ‚chlordane'[6] “.

---

[7] *H. J. Backer* und *J. Strating*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **53**, 525 (1934); *J. Strating* und *L. H. H. Huisman* **58**, 761 (1939); *L. H. H. Huisman* **60**, 557 (1941).

[8] *E. Bergmann*, *D. Winter* und *W. Schreiber*, Ann. Chem. **500**, 122 (1933); *F. Bergmann* und *E. Bergmann*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1699 (1940); *Ch. Weizmann*, *E. Bergmann* und *L. Haskelberg*, J. Chem. Soc. [London] **1939**, 391.

[9] *H. J. Backer* und *H. Bos*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 643 (1932).

[10] *D. D. Coffman* und *W. H. Carothers*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2040 (1933).

[11] *R. Riemschneider* und *A. Kühnl*, Pharmaz. **3**, 115 (1948), Chem. Zbl. **1948** II, 344; Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 3, März 1947 (Chem. Abstr. **48**, 2973g); Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 12, Dez. 1947 (Chem. Abstr. **48**, 2973i, Chemiker-Ztg. **74**, 443); Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 18, Juni 1948.

[12] Vgl. Mh. Chem. **86**, 883 (1955), Fußnote 9. Ferner z. B. Dtsch. Bundes-Patentanmeldung Z. 4377 IVc/12o; Brit. P. 730430 u. a.

Tabelle 1: Addukte aus Hexachlorcyclopen-

Lfd. Nr.	ungesättigte Verbindung
1	Cyclopentadien, Sdp. 41°
2	Methylcyclopentadien**, Sdp. 70 –73°
3	Dimethylcyclopentadien, Sdp. 96—102°
4	Äthylcyclopentadien, Sdp. 98—101°
5	Diäthylcyclopentadien, Sdp. 140 160°
6	n-Propylcyclopentadien, Sdp. 125—128°
7	n-Butylcyclopentadien, Sdp. 164—167°
8	Hexylcyclopentadien, Sdp. 201—203°
9	Cyclopropyl-cyclopentadien, Sdp. 104°
10	Cyclohexadien-(1,3), Sdp. 80—82°
11	Cyclopenten, Sdp. 45°
12	3-(p-Methoxyphenyl)-cyclopenten, $Sdp._{1,1}$ 98—99°
13	3-(5′-Methyl-2′-methoxy-phenyl)-cyclopenten, $Sdp._{11}$ 135°
14	3-(3′,4′-Bis-methoxy-phenyl)-cyclopenten, $Sdp._{1,2}$ 129°
15	Cyclohexen, Sdp. 83—84°
16	4-Methyl-cyclohexen-(1), Sdp. 103—104°
17	4-Äthyl-cyclohexen-(1), Sdp. 130—132°
18	4,5-Dichlor-cyclohexen-(1), Schmp. 44°
19	3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1), Schmp. 31°
20	Dioxen, Sdp. 93—95°
21	Cyclohepten, Sdp. 113—115°
22	cis-Cycloocten, Sdp. 143—145°
23	cis-Cyclononen, Sdp. 167—169°
24	cis-Cyclodecen, Sdp. 193—195°
25	Inden, Sdp. 182°
26	Dicyclopentadien, Schmp. 32°
27	Dihydro-dicyclopentadien, Schmp. 55 –56,5°
28	5-Chlor-dihydro-dicyclopentadien, $Sdp._{11}$ 102—104°
29	4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Hexachlordicyclopentadien), Schmp. ab 155°

* A: im offenen Gefäß. B: im Einschlußrohr.

** Die nach Mh. Chem. **89**, 749 (1958) hergestellten Alkylcyclopentadiene der Nr. 2—8 sind sämtlich Isomerengemische. Die Monoverbindungen Nr. 2, 4, 6 u. 7 enthalten 1- und 2-Isomeres (5-Iso-

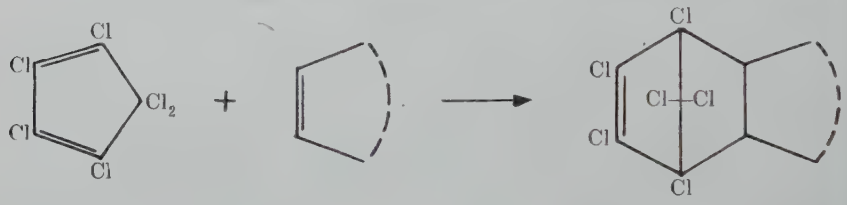
tadien und ungesättigten Verbindungen

Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Sdp. (mm)
Meth.*	Zeit Stdn.	Temp. °C				
A	(<) 1	ab 20°	$C_{10}H_6Cl_6$	94	ab 155	
A	3	80	$C_{11}H_8Cl_6$	74	38—42	120—121 (0,35)
A	1	150	$C_{12}H_{10}Cl_6$	63	ab 76	129—130 (0,5)
A	3	80	$C_{12}H_{10}Cl_6$	82		134—136 (0,3)
A	1	150	$C_{14}H_{14}Cl_6$	59		126—127 (0,2)
A	3	80	$C_{13}H_{12}Cl_6$	84		146—148 (0,6)
A	3	80	$C_{14}H_{14}Cl_6$	80		151—153 (0,4)
A	3	90	$C_{16}H_{18}Cl_6$	64		162—165 (0,3)
A	3	80	$C_{12}H_8Cl_6$	60	89—90	132—134 (0,5)
B	20	150	$C_{11}H_8Cl_6$	47	94—96	
			$C_{16}H_8Cl_{12}$	34	217—219	
B	10	130	$C_{10}H_8Cl_6$	87	ab 172	
A	120	70	$C_{17}H_{14}Cl_6O$	41	100	
	65	120				
A	60	120	$C_{18}H_{16}Cl_6O$	43	131—132	
A	65	120	$C_{18}H_{16}Cl_6O_2$	36	112—113,5	
A	20			40,5	78—79	152—154
B	20	145	$C_{11}H_{10}Cl_6$	75	78—79	(1,1)
B	20	140	$C_{12}H_{12}Cl_6$	75		145—147 (0,5)
B	20	140	$C_{13}H_{14}Cl_6$	82		160—163 (0,8)
B	60	150	$C_{11}H_8Cl_8$	59	111—112	
B	200	200	$C_{11}H_6Cl_{10}$	6	171—172	
B	18	140	$C_9H_6Cl_6O_2$		118—120	
A	7	100	$C_{12}H_{12}Cl_6$	71	81—82	
A	7	90	$C_{13}H_{14}Cl_6$	81	84—86	
A	7	90	$C_{14}H_{16}Cl_6$	85	41—43	
A	15	140	$C_{15}H_{18}Cl_6$	75	22	
B	3	150	$C_{14}H_8Cl_6$	90	152—154	
A	6	150	$C_{15}H_{12}Cl_6$	35	154—156	
A	5	120	$C_{15}H_{14}Cl_6$	90	100—101	
A	20	150	$C_{15}H_{13}Cl_7$	87,5	116—120	
B	20	135	$C_{15}H_6Cl_{12}$	42,5	298—304	

meres — wenn überhaupt — nur in sehr geringer Menge). Vgl. 5. und 6. Mitt. der Reihe "Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens" und Exper. Teil, Fußnote 25 u. 26.

Lfd. Nr.	ungesättigte Verbindung
30	4,5,6,7,10,10-Hexabrom-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Hexabromdicyclopentadien), Schmp. ab 145°
31	Methyl-hexachlor-dicyclopentadien, Sdp.$_{0,35}$ 120—121° .....
32	Äthyl-hexachlordicyclopentadien, Sdp.$_{0,3}$ 134—136° .....
33	n-Propyl-hexachlordicyclopentadien, Sdp.$_{0,6}$ 146—148° .....
34	n-Butyl-hexachlordicyclopentadien, Sdp.$_{0,4}$ 151—153° .....
35	5,6,7,8,11,11-Hexachlor-5,8-methylen-3,4,5,8,9,10-hexahydro-naphthalin, Schmp. 94—96° .....

Im folgenden soll über einige Erfahrungen berichtet werden, die wir bei der Umsetzung von I mit ungesättigten Verbindungen (Gl. 1) gemacht



(Gl. 1)

haben. Allgemeinere Ausführungen über die Handhabung von I mit ungesättigten Verbindungen liegen in der Literatur nicht vor. Man findet zwar einige unverbunden nebeneinanderstehende Veröffentlichungen, in denen Beispiele für die Umsetzung von I mit ungesättigten Verbindungen, vor allem vom Vinyltyp, gegeben werden. Es läßt sich jedoch aus solchen Arbeiten nicht entnehmen, ob und welche ungesättigten Verbindungen mit I zur Reaktion zu bringen sind, oder ob sich I als Reagens auf Doppelbindungen eignet. Derartige Angaben dürften heute, nach weiteren 15 Jahren, Interesse verdienen, zumal I inzwischen Handelspräparat und damit jedem Chemiker zugänglich geworden ist.

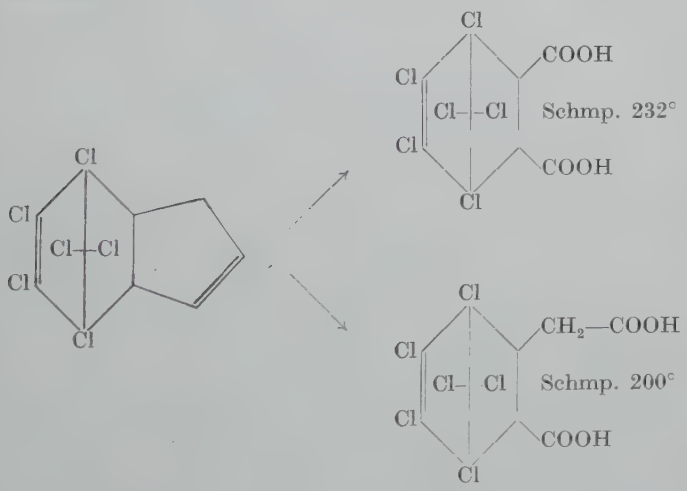
Für I lassen sich der Literatur[13] recht unterschiedliche physikalische Daten entnehmen. Verbindliche Daten sind: Schmp. 10,5°, Sdp.$_{15}$ 115—116°, n_D^{20} 1,5647 und d_4^{25} 1,7015.

I fungiert gegenüber den in der Tab. 1 aufgeführten cyclischen Dienen (lfd. Nr. 1—10) ausschließlich als Dien-Komponente, wie wir in einigen

[13] *H. W. Fox* und *W. A. Zisman*, J. Colloid Sci. **5**, 514 (1950); *H. Gerding H. J. Prins* und *H. van Brederode*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **65**, 168 (1946); *J. A. Krynitsky* und *R. W. Bost*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1918 (1947); *J. A. Krynitsky* und *H. W. Carhart* **71**, 816 (1949) und N. R. L. Report C-3468 (1949); *E. T. McBee* und *C. F. Baranauckas*, Ind. Engng. Chem. **41**, 806 (1949); *H. J. Prins*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **65**, 455 (1946); *R. Riemschneider*, Chim. e Ind. [Milano] **34**, 266 (1952); Z. Naturforsch. **6 b**, 463 (1951); *F. Straus, L. Kollek* und *W. Heyn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1868 (1930).

Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Sdp. (mm)
Meth.*	Zeit Stdn.	Temp. °C				
B	20	135	$C_{15}H_6Br_6Cl_6$	41	> 330 (Z.)	
B	120	150	$C_{16}H_8Cl_{12}$	7,5	308—312	
B	120	150	$C_{15}H_6Cl_{12}$	9,5	298—304	
B	120	150	$C_{15}H_6Cl_{12}$	6,5	298—304	
B	120	150	$C_{16}H_8Cl_{12}$	3	308—312	
B	120	150	$C_{16}H_8Cl_{12}$	34	217—219	

Fällen durch oxydativen Abbau (Gl. 2) und andere Umsetzungen[14] zeigen konnten. Auch alle anderen von uns herangezogenen Diene, wie Butadien, Isopren, Furan, Thiophen u. a., verhalten sich I gegenüber als philodiene Komponenten. Falls sich eine Reihenfolge über die Stärke der verschiedenen Diene untereinander bei Dien-Synthesen aufstellen läßt, steht I — wenigstens zur Zeit — an der Spitze. Das Verhalten von cyclischen Dienen mit mehr als zwei Substituenten gegenüber I und anderen Dienen wird untersucht.



(Gl. 2)

Ebenso wie Hexachlor-dicyclopentadien (Tab. 1), zeigen auch die aus I und den genannten Alkylcyclopentadienen synthetisierten Addukte (Tab. 1, lfd. Nr. 2—9) beim Kochen mit äthanol. KOH keine Cl-Abspaltung (völlige Stabilität bei mehrstdg. Kochen von 0,5 g Addukt in 35 ccm 0,5 n alkohol. KOH)[15]. Dieses für das Vorliegen eines halogenierten Bicyclohepten-(1,2,2)-

[14] *R. Riemschneider*, 4. Mitt. dieser Reihe, Chem. Ber. **89**, 2697 (1956) und Proc. X. Internat. Congr. Entomol. [Montreal] **2**, 229 (1956).

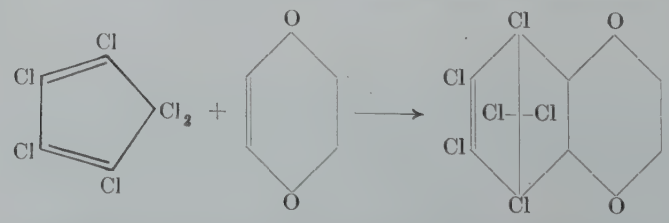
[15] 3. Mitt. dieser Reihe, Z. Naturforsch. **6 b**, 395 (1951).

Systems charakteristische Verhalten[15] bestätigt ebenfalls, daß I als Dienkomponente fungiert hat.

I kann mit Cyclopentadienen, besonders wenn ohne Lösungsmittel gearbeitet wird, sehr heftig reagieren, so daß bei größeren Ansätzen entsprechende Vorsichtsmaßregeln zu beachten sind. Die Reaktionsfähigkeit von Cyclohexadien-(1,3) gegenüber I ist geringer als die des Cyclopentadiens und seiner untersuchten Alkylsubstitutionsprodukte. Ähnliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber I finden wir auch bei den von uns geprüften Cycloolefinen. Vgl. unten.

Beispiele für die Umsetzung von I mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen, die keine ausgesprochenen Philodiene sind, lassen sich aus Tab. 1, lfd. Nr. 11—35, entnehmen. Die in Tab. 1 aufgeführten „philodienen" Komponenten sind im Grunde genommen recht indifferente Verbindungen, die keine störenden, reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, wie z. B. COOH, NH_2, enthalten und die nicht in einer unkontrollierbaren Weise der Adduktbildung mit I ausweichen. Z. B. war keine der nachstehend genannten ungesättigten Carbonsäuren mit I zur Reaktion zu bringen: Ölsäure, Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, cis-Aconitsäure u. a. α-Pinen, Camphen, Limonen, 1-Chlor-cyclohexen-(1), Acetessigester u. a., weichen unter erheblicher Verharzung einer Adduktbildung mit I aus. Beim Dichloracetylen ist die Tendenz zur Bildung von Hexachlorbenzol und anderen Verbindungen größer als zur Adduktbildung mit I.

Die von uns 1952 untersuchten unsubstituierten Cycloolefine (und Cyclodiene, vgl. oben) unterscheiden sich beträchtlich hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber I[16]: Zum Beispiel stellten wir bei 7stdg. Erhitzen auf 90° fest, daß Cyclohexen noch kein Addukt liefert, während cis-Cycloocten praktisch quantitativ reagiert. Cyclopenten und Cycloheptен setzen sich unter den genannten Bedingungen zu ca. 50% um. Cyclohexen, cis-Cyclodecen bzw. Cycloundecen reagieren erst ab 125° bei einer Reaktionsdauer von 12 bis 20 Stdn. mit I. Um die Addukte aus Cyclopenten und Cyclohexen und I in guter Ausbeute zu gewinnen, haben wir die Umsetzungen im geschlossenen Rohr vorgenommen (das besser reagierende Cyclopenten wurde wegen seiner Flüchtigkeit im Rohr



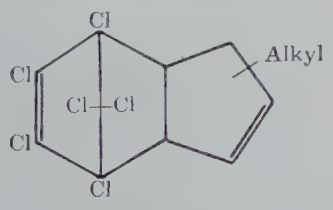
(Gl. 3)

[16] Vorgetragen vom Verf. (*R. R.*) am 9. Nov. 1953 im chem. Kolloqu. der Österr. Stickstoffwerke A. G. in Linz, Österreich.

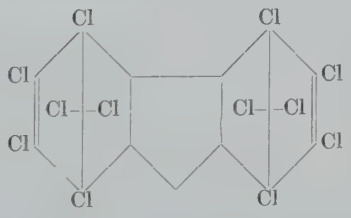
umgesetzt): Tab. 1, lfd. Nr. 11 und 15. — Als Beispiel für die Umsetzung einer heterocyclischen ungesättigten Verbindung mit I sei Gl. 3 angeführt Tab. 1, lfd. Nr. 20).

Für das Gelingen der Dien-Synthesen von I mit ungesättigten Verbindungen ist natürlich auch die Stellung der Substituenten in bezug auf das Additionszentrum der „philodienen" Komponente wichtig, wie am Beispiel von zehn chlorsubstituierten Cyclohexenen gezeigt sei: Die Reaktionsfähigkeit der chlorsubstituierten Cyclohexene gegenüber I nimmt mit zunehmendem Substitutionsgrad ab: Tab. 1, lfd. Nr. 15, 18, 19. 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere lassen sich nur noch unter äußerst energischen Reaktionsbedingungen — wie 200stdg. Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr — zur Reaktion bringen. Eine Adduktbildung von I mit 1,3,4,5,6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-, mit 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-Isomeren oder mit Dekachlorcyclohexen[17] war trotz Anwendung energischer Reaktionsbedingungen nicht möglich. 1-Chlor-cyclohexen-(1) bildete wegen seiner verhältnismäßig großen Instabilität kein Addukt, sondern verharzte.

Nicht immer liegen die Verhältnisse so klar wie beim Beispiel der Chlorcyclohexene. So zeigten die weiteren Umsetzungen der alkylsubstituierten Hexachlor-dicyclopentadiene (II: Tab. 1, lfd. Nr. 31—34) mit I, daß der Alkylsubstituent unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen (Einschlußrohr, 150°, 120 Stdn.) zumeist ganz oder teilweise abgesprengt wurde, wenn I an die nichtchlorierte Doppelbindung von II



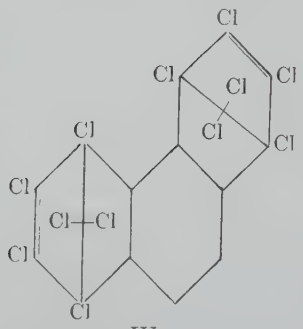
II



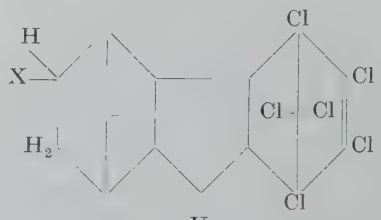
III

addiert wird (Ausbeuten unter 10% d. Th.). Hexachlor-dicyclopentadien addiert I unter den oben genannten Bedingungen bereits bei einer Reaktionszeit von ca. 20 Stdn. unter Bildung von III, und zwar in einer präparativ brauchbaren Ausbeute (Tab. 1, lfd. Nr. 29). Entsprechendes gilt für das Mono-addukt aus I und Cyclohexadien-(1,3), das ein weiteres Mol I unter Bildung von IV addiert (Tab. 1, lfd. Nr. 35). Reaktionsfähiger ist die Doppelbindung der untersuchten unsubstituierten und in 5- bzw. 6-Stellung substituierten Dihydro-dicyclopentadiene: Entstehung der III-Analogen V in Ausbeuten um 90% d. Th.

[17] Über chlorsubstituierte Cyclohexene vgl. Österr. Chemiker-Ztg. **57**, 135 (1956). Weitere Literatur ebenda.



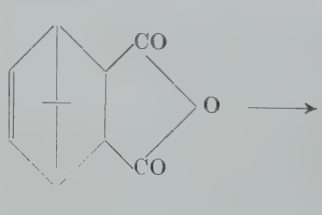
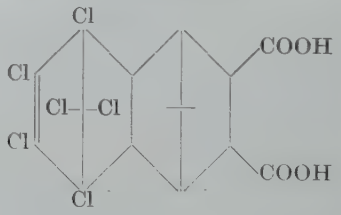
IV

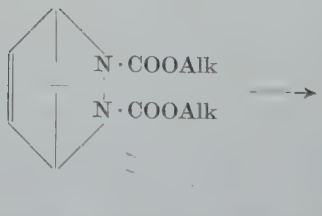
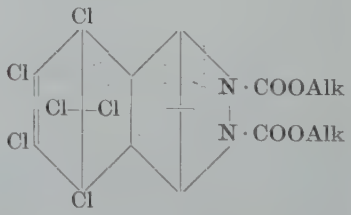


V

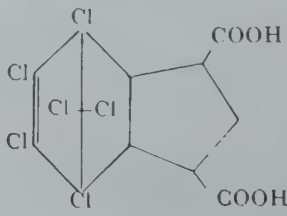
X = H, Cl (Tab. 1, lfd. Nr. 27 u. 28), Br, J, OH, OR u. a.

Die Umsetzung von I mit Di-cyclopentadienen zeigt, daß nur eine der beiden Doppelbindungen durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist, und zwar, wie zu erwarten, die im Bicyclohepten-System liegende. Experimentelle Bestätigung durch oxydativen Abbau[18] analog Gl. 2. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit dem sonst üblichen Verhalten dieser Doppelbindung des Dicyclopentadiens. Weitere Beispiele für die Umsetzung einer im Bicyclohepten-System liegenden Doppel-

(Gl. 4) I +  

(Gl. 5) I +  

[18] *R. Riemschneider* und *D. Kirstein*, unveröffentlicht; die aus der Verbindung $C_{15}H_{12}Cl_6$ vom Versuch 26 (Tab. 1) entstehende Dicarbonsäure



schmilzt bei 280°.

bindung mit I sind[19]: Bemerkenswert an diesen Reaktionen ist, daß die Adduktbildung einer Spaltung der „philodienen" Partner in ihre Komponenten (Retrodiensynthese) den Rang abläuft, wenn die geeigneten Bedingungen gewählt werden: Die Dicarbonsäure vom Schmp. 279—280° (Gl. 4) wird durch 170stdg. Erhitzen der Komponenten auf 120° im geschlossenen Rohr erhalten, die in Gl. 5 wiedergegebenen Addukte (Alkyle: CH_3, Schmp. 147°; C_2H_5, Schmp. 108°) entstehen bei 120°, wenn eine Reaktionszeit von 24 Stdn. gewählt wird (offenes Gefäß)[16].

Außer Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und diesen konstitutionell nahestehenden Verbindungen (z. B. Tab. 1, lfd. Nr. 20, „Philodiene" gemäß Gl. 4 und 5) lassen sich auch viele ungesättigte Alkohole, Äther, Ätheralkohole und Ester mit I zur Reaktion bringen, ohne daß bei Temperaturen zwischen 100 und 150° durch Einwirkung von I bzw. I-Zersetzungsprodukten andere Reaktionen als die Adduktbildung zur Hauptreaktion werden. Es lassen sich zumeist Versuchsbedingungen finden, unter denen die auf Anwesenheit funktioneller Gruppen zurückführenden Nebenreaktionen mehr oder weniger weitgehend vermieden werden. Dies haben wir in unserem Laboratorium an mehr als 25 ungesättigten Mono- und Diallyläthern von Äthylenglykolen[20] sowie vielen Äthern bzw. Estern des Buten-(2)-diols-(1,4)[21] zeigen können. Ester ungesättigter Carbonsäuren haben wir in Zusammenarbeit mit *D. Kirstein* mit I umsetzen und durch Verseifen in die entsprechenden Carbonsäuren überführen können[18]. Ungesättigte Säuren lassen sich, wie bereits einleitend erwähnt, nicht direkt mit I zur Reaktion bringen, wohl aber ihre Ester. Die nachfolgende Verseifung der gebildeten Addukte kann allerdings Schwierigkeiten bereiten, wenn das entstehende Addukt nicht besonders stabil ist. Im allgemeinen jedoch zeichnen sich Verbindungen mit dem Hexachlor-bicycloheptensystem durch bemerkenswerte Alkali-[15] und Säurestabilität[14] aus.

Wenn es sich um die Aufgabe handelt, eine noch nicht herangezogene ungesättigte Verbindung mit I umzusetzen oder den ungesättigten Charakter einer Verbindung durch Adduktbildung mit I zu beweisen, wird man unter Berücksichtigung der hier angegebenen Faktoren — nach den im Experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Beispielen verfahren.

Hinsichtlich der Umsetzung von I mit Olefinen und Aromaten sind bereits in der 1. Mitt.[3] dieser Reihe allgemeinere Ausführungen gemacht worden. Weitere Beispiele am Schluß des Experimentellen Teils dieser Arbeit. Über Allylverbindungen vgl. besonders Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 18[19] und 18. Mitt.[20] dieser Reihe.

---

[19] *R. Riemschneider*, Dtsch. Bundes-Patentanm. R 23 306 IVb/12o vom 10. 5. 1958 und Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 18, Juni 1948, sowie l.c. Fußnote 18.

[20] 18. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **90**, 41 (1959).

[21] *R. Riemschneider* und *Ch. Patel*, unveröffentlicht.

Experimenteller Teil

Für sämtliche Versuche wurde ein Hexachlorcyclopentadien (I) verwendet, das bei 115—116°/15 mm rückstandsfrei überdestillierte. I-Siedepunkte: $Sdp._{0,8}$ 60—62°, $Sdp._{4}$ 83—84° und $Sdp._{760}$ 236—238°; n_D^{20} 1,5647; d_4^{25} 1,7015. Eine Vorschrift zur Herstellung von I aus Cyclopentadien und Hypochlorit im Laboratoriumsmaßstab ist in der 7. Mitt.[22] dieser Reihe beschrieben worden.

Herstellung von kristallisiertem I: 25 g I (n_D^{20} 1,5647) werden in 60 ccm absol. Äthanol gelöst und auf — 45° abgekühlt. Durch Animpfen fällt I in Form farbloser Blättchen aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol bei — 45° einen Schmp. von 10,5° zeigen. Impfkristalle werden durch längeres Stehenlassen von I bei — 45° erhalten.

4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 1) läßt sich aus I und frisch destill. Cyclopentadien in nahezu quantitativer Ausbeute ohne Lösungsmittelzusatz herstellen, wie im Vers. 1b der 6. Mitt.[23] dieser Reihe beschrieben worden ist.

Zur Charakterisierung dieses Adduktes eignet sich sein ClJ-Additionsprodukt (vgl. auch 15. Mitt.[1] dieser Reihe), das folgendermaßen erhalten werden kann: Zu einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Lösung von 5 g (0,0148 Mol) Hexachlor-dicyclopentadien (Schmp. ab 155°) in 10 ccm $CHCl_3$ wird die Lösung von 2,4 g (0,0148 Mol) Chlorjod[24] in 15 ccm $CHCl_3$ in einer Zeit von 20 Min. zugetropft. Die Chlorjodlösung wird dabei entfärbt, doch bleibt die Mischung zum Schluß violettbraun. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der feste, stark violett gefärbte Rückstand zur Vertreibung des freien Jods auf dem Wasserbad in einer Schale erhitzt, bis er fast farblos ist. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus je 20 ccm Methanol werden 3 g farblose Kristalle vom Schmp. 132° erhalten. Aus den Methanol-Mutterlaugen konnten weitere 2,5 g eines weniger scharf schmelzenden Produktes gewonnen werden (Schmp. 126—131°). Ausb. 5,5 g (74% d. Th.).

$C_{10}H_6Cl_7J$ (501,4). Ber. J 25,3, Gef. J 25,2.

x-Methyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden[25] (Tabelle 1, lfd. Nr. 2): Zu einer Lösung von 20,0 g (0,25 Mol) Methylcyclopentadien in 150 ccm Benzol werden unter Rückflußkühlung 68,2 g (0,25 Mol) I in Anteilen von 10 g langsam hinzugegeben. Die Reaktion setzt meistens etwas verzögert ein und läuft unter starker Wärmeentwicklung ab. Dann wird zur Vervollständigung der Reaktion 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei 0,35 mm geht das Hauptprodukt (65,6 g = 74% d. Th.) zwischen 118 und 125° über; es wird noch zweimal fraktioniert destilliert und gibt ein völlig farbloses Öl vom $Sdp._{0,35}$ 120—121° und $n_D^{20} = 1{,}5593$, das nach dem Anreiben mit Methanol erstarrt und einen Schmp. von 38—42° zeigt.

$C_{11}H_8Cl_6$ (352,92). Ber. Cl 60,27. Gef. Cl 60,13.

---

[22] Chim. e Ind. [Milano] **34**, 266 (1952).

[23] Mh. Chem. **83**, 810 (1952).

[24] Herstellungsvorschrift in Chem. Ber. **90**, 2717 (1957).

[25] Dieses und die im folgenden beschriebenen Addukte aus I und Alkylcyclopentadienen sind Isomerengemische. Für die monoalkylierten Verbindungen ist x im wesentlichen 1 und 2. Vgl. Fußnote ** der Tab. 1.

x,x'-Dimethyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 3): 18,8 g (0,2 Mol) Dimethylcyclopentadien werden mit 54,6 g (0,2 Mol) I gut vermischt (Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches bis zu 140°). Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend 1 Stde. im Ölbad auf 150° erhitzt. Das so erhaltene dunkle Reaktionsprodukt gab eine Hauptfraktion (125—132°/0,5 mm, 42,5 g = 63% d. Th.), die bei nochmaliger Fraktionierung $Sdp._{0,5}$ 129—130° und $n_D^{20} = 1{,}5585$ besaß; sie erstarrt langsam zu wachsartigen Kristallen, die, auf Filtrierpapier abgepreßt und mit wenig Petroläther behandelt, anschließend aus Methanol umkristallisiert wurden. Beginn des Feuchtwerdens 76°, Schmp. 116—121°.

$C_{12}H_{10}Cl_6$ (366,94). Ber. Cl 57,98. Gef. Cl 57,83.

x-Äthyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden und Homologe werden in entsprechender Weise hergestellt (Tab. 1, lfd. Nr. 4): Das aus 23,5 g (0,25 Mol) Äthylcyclopentadien und 68,2 g I erhaltene ölige Reaktionsprodukt liefert bei der Destillation bei 0,35 mm 74,3 g eines zwischen 130—140° übergehenden Destillates, das nach zweimaligem Fraktionieren einen $Sdp._{0,3}$ 134—136° zeigt; $n_D^{20} = 1{,}5569$.

$C_{12}H_{10}Cl_6$ (366,94). Ber. Cl 57,98. Gef. Cl 58,03.

x,x'-Diäthyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 5): 24,8 g (0,2 Mol) Diäthylcyclopentadien vom Sdp. 140 bis 160° werden unter Umschütteln zu 54,6 g I gegeben. Hierbei erwärmt sich die Reaktionsmischung auf etwa 100° unter Dunkelfärbung. Diese Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stde. im Ölbad auf 150° erhitzt und dann bei 0,7 mm fraktioniert destilliert. Es gehen über: 13 g bis 143°, 7,5 g von 143 bis 146°, 41,2 g (59% d. Th.) von 146—149°; 8,6 g teeriger Rückstand. Die Hauptfraktion liefert bei nochmaliger fraktionierter Destillation ein schwach gelbliches Öl, $Sdp._{0,2}$ 126—127°, $n_D^{20} = 1{,}5524$.

$C_{14}H_{14}Cl_6$ (394,99). Ber. Cl 53,85. Gef. Cl 54,06.

x-n-Propyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 6) ist ebenfalls ein völlig farbloses Öl; $n_D^{20} = 1{,}5512$.

$C_{13}H_{12}Cl_6$ (380,97). Ber. Cl 55,83. Gef. Cl 55,83.

x-n-Butyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tabelle 1, lfd. Nr. 7): $n_D^{20} = 1{,}5457$.

$C_{14}H_{14}Cl_6$ (395,00). Ber. Cl 53,85. Gef. Cl 53,72.

Über das *Addukt aus tert.-Butyl-cyclopentadien* und I ist an anderer Stelle berichtet worden.[26]

x-Hexyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tabelle 1, lfd. Nr. 8) wird analog aus Hexylcyclopentadien und I hergestellt.

$C_{16}H_{18}Cl_6$ (423,04). Ber. Cl 50,29. Gef. Cl 50,18.

Aus dem in analoger Weise umgesetzten *Cyclopropyl-cyclopentadien* (Tab. 1, lfd. Nr. 9) konnte ein Addukt der Summenformel $C_{12}H_8Cl_6$ isoliert werden. Vgl. auch 15. Mitt.[1] dieser Reihe.

$C_{12}H_8Cl_6$ (364,92). Ber. Cl 58,32. Gef. Cl 58,30.

Das aus *Phenylcyclopentadien und I* hergestellte Addukt schmilzt bei 100°.

[26] Mh. Chem. **90,** 569 (1959): x hier ebenfalls 1 und 2. Vgl. auch 5. Mitt. der Reihe „Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens. 1- und 2-tert. Butyl-cyclopentadien".

5,6,7,8,11,11-Hexachlor-5,8-methylen-3,4,5,8,9,10-hexahydro-naphthalin und *1,2,3,4,5,6,7,8,15,15,16,16-Dodecachlor-1,4;5,8-bismethylen-1,4,5,8,9,10,11,12,13,14-decahydro-phenanthren* (Tab. 1, lfd. Nr. 10 bzw. 35): 4 g (0,05 Mol) Cyclohexadien-(1,3) und 13,7 g (0,05 Mol) I werden in einem Einschlußrohr 20 Stdn. auf 150° erhitzt. Das nach Öffnen des Rohres erhaltene dunkle, zähflüssige Reaktionsprodukt wird fraktioniert destilliert. Bei 0,4 mm gehen über: Bis 80° 2,0 g Ausgangsstoffe, 1,2 g Zwischenlauf zwischen 80—130°, 8,0 g (entsprechend 47,3%) Hauptdestillat bei 130—132°. Rückstand: 5,7 g (entsprechend 33,7%). Das Hauptdestillat kann durch Anreiben mit Methanol zum Erstarren gebracht werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man eine in farblosen Blättchen kristallisierende Substanz, die einen Schmp. von 94—96° zeigt. Die Elementaranalyse ergibt, daß hier das Mono-Addukt von I an Cyclohexadien-(1,3) vorliegt.

$C_{11}H_8Cl_6$ (352,92). Ber. Cl 60,28. Gef. Cl 60,78.

Der Destillationsrückstand wird in 20 ccm siedendem Xylol am Rückfluß gelöst. Nach einem Tage haben sich derbe Kristalldrusen gebildet, die abgesaugt und mehrmals aus Xylol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert werden. Die in groben Stücken kristallisierende Substanz vom Schmp. 217 bis 219° ist nach Elementaranalyse das Addukt von 2 Mol I mit 1 Mol Cyclohexadien-(1,3).

$C_{16}H_8Cl_{12}$ (625,71). Ber. Cl 68,00. Gef. Cl 68,32.

4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-1,2,4,7,8,9-hexahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 11): 17,0 g (0,25 Mol) Cyclopenten und (0,25 Mol) I wurden im Einschlußrohr 10 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Abkühlen des Rohres war der Inhalt zu einer gallertigen Kristallmasse erstarrt. Im Wasserstrahlvakuum bei 130° Heizbadtemp. lassen sich 11,2 g Ausgangsstoffe abdestillieren. Aus dem mehrmals aus 85proz. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisierten Rückstand erhielten wir Camphen-ähnlich aussehende farblose Kristalle, die einen Schmelzbeginn von 172° zeigten.

$C_{10}H_8Cl_6$ (340,91). Ber. C 35,23, H 2,36, Cl 62,40.
Gef. C 35,37, H 2,75, Cl 62,31.

1-(4'-Methoxyphenyl)-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-2,3,4,7,8,9-hexahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 12): 4 g (0,023 Mol) 3-(p-Methoxyphenyl)-cyclopenten ($n_D^{20} = 1{,}5443$)[27], 7 g (0,026 Mol) frisch destilliertes I und 30 ccm Toluol werden 120 Stdn. bei 70° gehalten. Nach dem Abkühlen wird erst das Toluol und dann die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe im Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 1 mm zwischen 220—230° als viskoses gelbes Öl übergetrieben. Nach dem Umlösen und Umkristallisieren aus Methanol werden weiße Kristallnadeln vom Schmp. 100° erhalten. Ausb.: 2,1 g. Neuerliche Umsetzung der Vorläufe lieferte kein weiteres Produkt.

$C_{11}H_{14}Cl_6O$ (447,02). Ber. C 45,67, H 3,14. Gef. C 45,60, H 3,20.

1-(5'-Methyl-2'-methoxy-phenyl)-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-2,3,4,7,8,9-hexahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 13): 17,9 g (0,095 Mol) 3-(5'-Methyl-2'-methoxy-phenyl)-cyclopenten ($n_D^{20} = 1{,}5456$)[27] und 28,5 g (0,105 Mol) I in 50 ccm Toluol werden 60 Stdn. im Ölbad bei 120° gehalten. Der nach Abziehen des Toluols verbleibende Rückstand wird im Vak. fraktioniert. Der

[27] *R. Riemschneider* und *G. Langecker*, unveröffentlicht.

bei 1 mm zwischen 215—225° übergehende Anteil liefert nach Umlösen und Umkristallisieren aus Methanol und Äthanol-Benzol 19,8 g Addukt.

$C_{18}H_{16}Cl_6O$ (461,05). Ber. Cl 46,14. Gef. Cl 46,20.

1-(3',4'-Bis-methoxy-phenyl)-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-2,3,4,7,8,9-hexahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 14): 7 g (0,034 Mol) 3-(3',4'-Bis-methoxyphenyl)-cyclopenten ($n_D^{20} = 1,5502$)[27], 11 g (0,04 Mol) I und 50 ccm trockenes Toluol werden 65 Stdn. bei 120° im Ölbad gehalten und wie im vorstehenden Versuch beschrieben aufgearbeitet: Das bei 0,6 mm zwischen 240° und 260° übergehende Öl kristallisiert nach einigen Tagen. Umlösen aus Methanol liefert 3,9 g Addukt vom Schmp. 113,5°.

$C_{18}H_{16}Cl_6O_2$ (477,05). Ber. Cl 44,60. Gef. Cl 44,70.

5,5,7,8,11,11-Hexachlor-5,8-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-octahydro-naphthalin und Homologe (Tab. 1, lfd. Nr. 15, 21—24):

a) Im geschlossenen Rohr.

50 g (0,183 Mol) I und 15 g (0,183 Mol) Cyclohexen werden in einem Rohr bei —50° eingeschmolzen, dann im Bombenofen 20 Stdn. auf 145° erwärmt. Der Rohrinhalt wird bei 1,3 mm destilliert. Es gehen über: 15,6 g bis 100°, 3,1 g zwischen 100 und 155°, 6,8 g zwischen 155 und 156°, 30,4 g zwischen 156 und 158°. Rückstand: 5,7 g. Aus der 2. Fraktion erhielten wir nach Animpfen 1,9 g festes Reaktionsprodukt, das nach zweimaligem Umkristallisieren mit Äthanol bei 78—79° schmolz. Die 3. und 4. Fraktion bestand aus sehr reinem Reaktionsprodukt. Beide Fraktionen begannen schon während der Destillation zu erstarren. Sie wurden zur weiteren Reinigung zweimal mit Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb.: 75%. Das Reaktionsprodukt ist eine aus Äthanol in farblosen, groben Nadeln kristallisierende Substanz. Die äthanol. Lösungen neigen leicht zur Übersättigung und zur Bildung von Skelettkristallen. Hierauf ist bei der Reinigung der Substanz besonders zu achten.

$C_{11}H_{10}Cl_6$ (354,93). Ber. C 37,22, H 2,84. Gef. C 37,33, H 2,83.

b) Im offenen Gefäß.

50 g (0,183 Mol) I und 0,183 Mol Cyclohexen werden im Ölbad 20 Stdn. bei Siedetemperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt (65 g) wird bei 1,1 mm destilliert. Zurückgewonnene Ausgangsstoffe: 37,6 g. Ausb. an Rohprodukt 25,7 g. Hinsichtlich Kristallisation wird wie unter a) verfahren.

Bei 40stdg. *Oxydation* von 5 g $C_{11}H_{10}Cl_6$ vom Schmp. 79° mit 50 ccm HNO_3 ($d = 1,40$) unter Rückfluß entsteht ein Reaktionsprodukt, aus dem ca. 1 g einer Dicarbonsäure vom Schmp. 247—249° abgetrennt werden konnte. — Das Addukt $C_{10}H_8Cl_6$ (Tab. 1, lfd. Nr. 11) wird unter diesen Versuchsbedingungen nicht angegriffen.

c) In analoger Weise wurden im offenen Gefäß mit I umgesetzt: Cycloheptен, cis-Cycloocten, cis-Cyclononen, cis-Cyclodecen und Cycloundecen. Nähere Angaben: Tab. 1, lfd. Nr. 21—24.

$C_{12}H_{12}Cl_6$ (368,97). Ber. Cl 57,66. Gef. Cl 57,05.
$C_{13}H_{14}Cl_6$ (382,99). Ber. Cl 55,55. Gef. Cl 55,80.
$C_{14}H_{16}Cl_6$ (397,02). Ber. Cl 53,58. Gef. Cl 53,65.
$C_{15}H_{18}Cl_6$ (411,05). Ber. Cl 51,75. Gef. Cl 51,51.
$C_{16}H_{20}Cl_6$ (425,08). Ber. Cl 50,05, Gef. Cl 50,09.

2-Methyl-5,6,7,8,11,11-hexachlor-1,2,3,4,5,8,9,10-oktahydro-naphthalin (Tabelle 1, lfd. Nr. 16) wird analog aus 4-Methylcyclohexen-(1) und I hergestellt.

$C_{12}H_{12}Cl_6$ (368,96). Ber. Cl 57,66. Gef. Cl 57,61.

2-Äthyl-5,6,7,8,11,11-hexachlor-1,2,3,4,5,8,9,10-oktahydro-naphthalin (Tabelle 1, lfd. Nr. 17).

$C_{13}H_{14}Cl_6$ (383,01). Ber. Cl 55,54. Gef. Cl 55,90.

2,3,5,6,7,8,11,11-Octachlor-5,8-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-octahydro-naphthalin (Tab. 1, lfd. Nr. 18): 4,5 g (0,03 Mol) 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1)[17] und 8,2 g (0,03 Mol) I werden 60 Stdn. auf 150° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Destillation. Die Hauptfraktion (164—166° bei 0,4 mm) erstarrt durch Anreiben mit Methanol und wird mehrmals aus Methanol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert.

$C_{11}H_8Cl_8$ (423,83). Ber. Cl 66,93. Gef. Cl 67,30.

1,2,3,4,5,6,7,8,11,11-Decachlor-5,8-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-octahydro-naphthalin (Tab. 1, lfd. Nr. 19): 22 g (0,1 Mol) 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 31°[17] und 54,6 g (0,2 Mol) I werden in einem Einschlußrohr 200 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Abdestillieren von 67,5 g Ausgangsstoffe erhielten wir 7,4 g eines dunklen, zähen Öls, aus dem sich durch Zusatz von 8 g Petroläther (Sdp. 40—60°) und längeres Stehen 2,8 g einer kristallisierten Verbindung abschied; sie wurde mehrmals aus Äthanol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert.

$C_{11}H_6Cl_{10}$ (492,73). Ber. C 26,82, H 1,23. Gef. C 27,02, H 2,10.

In analoger Weise haben wir auch *3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere* mit I umgesetzt. Über diese Untersuchungen wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

5,6,7,8,11,11-Hexachlor-5,8-methylen-5,8,9,10-tetrahydro-benzdioxan-(1,4) (Tab. 1, lfd. Nr. 20): 10 g (0,116 Mol) Dioxen [aus 2,3-Dichlor-dioxan-(1,4)] und 36 g (0,132 Mol) I werden 18 Stdn. im Rohr auf 140° gehalten. Aus dem braun-schwarz gefärbten viskosen, aber klaren Produkt wurde überschüssiges I durch Vakuum- und Wasserdampfdestillation fast restlos entfernt. Der Rückstand wird getrocknet und bei 1 mm destilliert: Das bei 82—83° übergehende Produkt (12,5 g) erstarrt bereits im Aufsatz; nach zweimaligem Umkristallisieren unter Aktivkohlezusatz resultierten farb- und geruchlose Kristalle, die im Polarisator schönen Dichroismus zeigten, der aber bei 71° verschwand. Aus dem Destillationsrückstand lassen sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus 80proz. Methanol noch 2,8 g weniger reinen Produkts isolieren.

$C_9H_6Cl_6O_2$ (358,88). Ber. Cl 59,28. Gef. Cl 59,03.

1,2,3,4,14,14-Hexachlor-1,4-methylen-1,4,10,11-tetrahydro-fluoren (Tab. 1, lfd Nr. 25): 27,3 g (0,1 Mol) I und 38,9 g (0,1 Mol) frisch destilliertes Inden werden 3 Stdn. bei einer Temperatur von 150° unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gehalten. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals aus Ligroin (Sdp. 90—100°) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

$C_{14}H_8Cl_6$ (388,95). Ber. Cl 54,70. Gef. Cl 54,52.

Charakterisierung als Monobromderivat: Zur siedenden Lösung von 3,9 g (0,01 Mol) Addukt aus I und Inden in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden im Verlauf einer halben Stde. 1,8 g (0,022 Mol) Brom portionsweise hinzu-

gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch anschließend noch 20 Min. im Sieden gehalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Monobromderivat (farblose kleine Nadeln) mehrmals aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 102—103°.

$C_{14}H_7BrCl_6$ (467,86). Ber. C 35,93, H 1,51. Gef. C 35,76, H 1,84.

5,6,7,8,11,11-Hexachlor-1,4:5,8-bis-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-octahydro-[cyclopentadieno-(1',3')-1',2':2,3-naphthalin] (Tab. 1, lfd. Nr. 26): 27,3 g (0,1 Mol) I und 13,3 g (0,1 Mol) Dicyclopentadien vom Schmp. 32° werden im Ölbad 6 Stdn. auf 147– 150° erhitzt. Hierbei ist es zur Erzielung einer besseren Ausbeute vorteilhaft, die Temperatur nicht über 150° steigen zu lassen (da andernfalls eine heftige Reaktion einsetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 185° erwärmt, zu sieden beginnt und sogleich in ein teerartiges Öl übergeht). Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung angeimpft; die nach zwei Tagen festgewordenen Anteile werden abgesaugt, mit einigen Tropfen Petroläther gewaschen und mehrmals aus 90proz. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

$C_{15}H_{12}Cl_6$ (404,98). Ber. C 44,48, H 2,99, Cl 52,53.
Gef. C 44,40, H 3,07, Cl 52,34.

1,2,3,4,14,14-Hexachlor-1,4,5,8-bis-methylen-1,4,5,6,7,8,10,11,12,13-decahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 27): 3 g (0,022 Mol) Dihydro-dicyclopentadien vom Schmp. 55– 56,5° und 6,1 g (0,022 Mol) I werden 5 Stdn. im Ölbad von 120° am Rückfluß erhitzt. Der nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe erhaltene Rückstand wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. von 100—101°.

$C_{15}H_{14}Cl_6$ (407,01). Ber. C 44,26, H 3,47, Cl 52,27.
Gef. C 44,23, H 3,59, Cl 51,84.

3 g (0,022 Mol) Dihydro-dicyclopentadien vom $Sdp._{11}$ 82 –84° und 6,1 g (0,022 Mol) I werden 5 Stdn. im Ölbad von 120° erhitzt. Der nach Abdestillieren von etwa 0,5 g nicht umgesetzter Ausgangsverbindung im Wasserstrahlvak. erhaltene Rückstand wird in Äthanol gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Nun wird die äthanol. Lösung in der Siedehitze mit so viel Wasser versetzt, daß gerade eine Trübung auftritt, die heiß abfiltriert wird. Nach mehreren Tagen haben sich aus dieser Lösung derbe weiße Kristalle abgeschieden, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol bei 96° schmelzen.

$C_{15}H_{14}Cl_6$ (407,01). Ber. Cl 52,27. Gef. Cl 52,31.

Das zuletzt genannte Dihydro-dicyclopentadien haben wir durch Einwirkung von Alkalimetall in fl. NH_3 auf 5-Brom-4,7-methylen-4,5,6,7,8,9-hexahydro-inden hergestellt.

1,2,3,4,6,14,14-Heptachlor-1,4:5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-octahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 28): 27 3 g (0,1 Mol) I und 16,9 g (0,1 Mol) 5-Chlor-4,7-methylen-4,5,6,7,8,9-hexahydro-inden werden 20 Stdn. bei 150° unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gehalten. Die Ausgangsstoffe werden bei 16 mm abdestilliert. Es bleiben 38,6 g (87% d. Th.) eines dunklen, zähen Öls zurück, das in Äthanol gelöst und in der Siedehitze mit Aktivkohle behandelt wird. Die noch warme, filtrierte Lösung wird nun mit soviel Wasser versetzt, daß beim weiteren Abkühlen eine geringe Menge Öl ausfällt. Nach Abtrennen des Öls wird die so erhaltene Lösung noch einmal wie oben behandelt. Die nun nur noch schwach gelblich gefärbte Lösung wird in der Siedehitze mit

soviel Wasser versetzt, daß die entstehende Trübung gerade noch in Lösung geht. Durch äußerst langsames Abkühlen wird eine kristalline Verbindung erhalten, die zur weiteren Reinigung wiederholt aus einer Mischung von Äthanol/Wasser (4:1) umkristallisiert wird: Große, weiche Nadeln vom Schmp. von 116—120°.

$C_{15}H_{13}Cl_7$ (441,45). Ber. Cl 56,22. Gef. Cl 56,20.

1,2,3,4,5,6,7,8,14,14,15,15-Dodecachlor-1,4;5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-octahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 29): 13,7 g (0,05 Mol) I, 17,0 g (0,05 Mol) Hexachlor-dicyclopentadien und 10 ccm Xylol werden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Das nach 24stdg. Stehen geöffnete Rohr enthielt in schwarzer Xylollösung 10 g derbe Kristalle vom Schmp. 298—304°. Die Xylollösung wird durch Vakuumdestillation vom Xylol befreit und der Rückstand aus 90proz. Äthanol umkristallisiert, wobei 7 g Hexachlordicyclopentadien zurückerhalten werden. Die in Äthanol unlöslichen Anteile werden aus Xylol umkristallisiert. Hierbei werden noch 3 g des Addukts erhalten. Ausb.: 42,5% d. Th.

$C_{15}H_6Cl_{12}$ (611,68). Ber. C 29,45, H 0,99, Cl 69,56.
Gef. C 29,72, H 1,20, Cl 69,81.

Über die Gewinnung von $C_{15}H_6Cl_{12}$ aus I und Cyclopentadien im Rohr im molaren Verhältnis 2:1 ist in Vers. 2b der 6. Mitt.[23] dieser Reihe berichtet worden.

1,2,3,4,14,14-Hexabrom-5,6,7,8,15,15-hexachlor-1,4;5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-octahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 30): 2,7 g (0,01 Mol) I, 4,4 g (0,007 Mol) Hexabrom-dicyclopentadien und 3 ccm Xylol werden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird auf Ton abgepreßt und am nächsten Tag aus Xylol umkristallisiert. Wegen der geringen Löslichkeit des entstandenen Adduktes, selbst in heißem Xylol, ist die Anwendung einer beheizten Nutsche notwendig.

$C_{15}H_6Br_6Cl_6$ (878,44). Ber. C 20,6, H 0,7. Gef. C 20,5, H 0,9.

Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit x-Alkyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-indenen (Alkyl-hexachlor-dicyclopentadienen) (Tabelle 1, lfd. Nr. 31–34): 5,5 g (0,02 Mol) I und 3,5 g (0,01 Mol) Methyl-hexachlor-dicyclopentadien werden im Einschlußrohr 120 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Rohres wird das Addukt abgesaugt, mit Petroläther (Sdp. 40—60°) gewaschen und aus Xylol umkristallisiert.

$C_{16}H_8Cl_{12}$ (625,70). Ber. Cl 68,00. Gef. Cl 67,53.

Analog wird aus 5,5 g (0,02 Mol) I und 3,0 g (0,01 Mol) Äthyl-hexachlor-dicyclopentadien ein Addukt vom Schmp. 298–304° (Ausb.: 0,59 g) erhalten.

$C_{15}H_6Cl_{12}$ (611,68). Ber. Cl 69,56. Gef. Cl 69,11.

Aus 5,5 g (0,02 Mol) I und 3,8 g (0,01 Mol) n-Propyl-hexachlor-dicyclopentadien werden analog 0,40 g des gleichen Addukts (Schmp. 298—304°) erhalten.

$C_{15}H_6Cl_{12}$ (611,68). Ber. Cl 69,56. Gef. Cl 69,30.

Aus 5,5 g (0,02 Mol) I und 3,9 g (0,01 Mol) n-Butyl-hexachlor-dicyclopentadien werden analog 0,18 g des C_{16}-Addukts (Schmp. 308–312°) isoliert.

$C_{16}H_8Cl_{12}$ (625,70). Ber. Cl 68,00. Gef. Cl 67,62.

Die in diesen vier Versuchen abgetrennten *öligen Reaktionsanteile* (Hauptmenge) addierten bei nochmaligem 120stdg. Erhitzen im Rohr auf 150° kein I mehr, ein Zeichen dafür, daß die Umsetzungen quantitativ verlaufen sind. Möglicherweise sind nur diejenigen Isomeren der Alkyl-hexachlordicyclopentadiene zur Reaktion mit I befähigt, die keine Alkylgruppe an der Doppelbindung tragen. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gange.

Umsetzung von I mit Safrol: 34,1 g (0,125 Mol) I und 20,3 g (0,125 Mol) Safrol werden im Einschlußrohr 20 Stdn. auf 140° erhitzt. Das dunkel gefärbte, dickflüssige Reaktionsprodukt wird durch Erhitzen im Ölbad auf 140° im Wasserstrahlvak. von den Ausgangsstoffen befreit. Der Rückstand, 39,9 g (71,5% d. Th.), wird beim Abkühlen durch Animpfen zur Kristallisation gebracht und mehrfach aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 110—111°.

$C_{15}H_{10}O_2Cl_6$ (434,97). Ber. C 41,41, H 2,32. Gef. C 41,50, H 2,44.

Umsetzung von I mit Butadien[19, 28]: In 54,6 g (0,2 Mol) I werden bei 165° unter Rühren im Verlauf von 70 Min. ca. 35 g Butadien eingeleitet. Nach Abtrennen des beim Abkühlen ausgefallenen Diadduktes wird fraktioniert destilliert. Das Monoaddukt geht bei 2 mm zwischen 120 und 123° über; Ausb. 7%. Das Diaddukt schmilzt nach Umkristallisieren aus Xylol bei 236° (230° nach BP 614931).

$C_9H_6Cl_6$ (327,1). Ber. Cl 65,1. Gef. Cl 64,8; n_D^{24} 1,5519.
$C_{13}H_6Cl_{12}$ (588,2). Ber. Cl 72,4. Gef. Cl 72,7.

$C_9H_6Cl_6$ addiert im UV-Licht bei 30° Cl_2 unter Bildung von $C_9H_6Cl_8$ von Sdp.$_{0,2}$ 144—147°, einer Verbindung, die mit dem aus 3,4-Dichlorbuten-(1) und I bei 150° synthetisierten Addukt identisch ist.

$C_9H_6Cl_8$ (398,1). Ber. Cl 71,2. Gef. Cl 71,6; n_D^{23} 1,5769.

Eine weitere Stütze für die Konstitution von $C_9H_6Cl_8$ ist die Abspaltung von 2 HCl aus der Seitenkette unter Ausbildung einer Dreifachbindung beim Behandeln mit alkohol. KOH bei 40°. $C_9H_4Cl_6$ siedet bei 2 mm bei 107—110°. Ausb. 46% d. Th.

$C_9H_4Cl_6$ (325,1). Ber. Cl 65,5. Gef. Cl 65,3.

Umsetzung von I mit Diisobutylen: 54,6 g (0,2 Mol) I und 22,5 g (0,2 Mol) frisch destilliertes Diisobutylen werden im Einschlußrohr 60 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe im Wasserstrahlvak. wird das zähflüssige Reaktionsprodukt fraktioniert destilliert. Bei 1 mm gehen über: Bis 140° 10,0 g Zwischenlauf, 7,2 g Hauptdestillat zwischen 140—150°. Rückstand: 16,2 g. Die weitere Reinigung des Adduktes erfolgt durch wiederholte fraktionierte Destillation: Schwach gelbliches Öl vom Sdp.$_{0,3}$ 126—128°; $n_D^{15} = 1{,}5390$.

$C_{13}H_{16}Cl_6$ (385,00). Ber. Cl 55,25. Gef. Cl 54,01.

Umsetzung von I mit Buten-(1)[28]: In 54,6 g I wird bei 165° unter Rühren 7 Stdn. Buten-(1) eingeleitet. Das nach üblicher Aufarbeitung isolierte Addukt geht bei 0,2 mm zwischen 80 und 83° über. Ausb. 17%. Es ist identisch mit dem Hydrierungsprodukt des oben beschriebenen $C_9H_4Cl_6$, dessen Dreifachbindung glatt 4 H aufnimmt.

$C_9H_8Cl_6$ (329,1). Ber. Cl 64,7. Gef. Cl 64,5; n_D^{23} 1,5410.

[28] Zusatz während der Drucklegung (30. Dez. 1959).

Über die Umsetzung von I mit Olefinen vgl. besonders Mh. Chem. **86**, 885 (1955)[3] sowie Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 11 und R 18, l. c. Fußnote 3, 11.

1,2,3,4,5,6,7,8,11,12,13,14,15,16,17,18,19,19,20,20,21,21,22,22-Tetrakosachlor-1,4;5,8;11,14;15,18-tetramethylen-1,4,4a,4b,5,8,8a,10b,11,14,14a,14b,15,18,18a,18d-hexadekahydro-tetrabenz(a,c,i,k)phenanthren[28]: 54,6 g (0,2 Mol) I und 8,9 g (0,05 Mol) Phenanthren werden in einem Einschlußrohr 100 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach längerem Stehen wurden die gebildeten Kristalle abgetrennt, mit heißem Äthanol mehrmals gewaschen und aus Xylol unter Zusatz von Aktivkohle wiederholt umkristallisiert. Hierbei konnten 0.9 g (1,4% d. Th.) farblose Kristalle (Schmp. über 300°) erhalten werden.

$C_{34}H_{10}Cl_{24}$ (1269,39). Ber. Cl 67,04. Gef. Cl 67,47.

1,2,3,4,5,6,7,8,13,13,14,14-Dodekachlor-1,4,4a,4b,5,8,8a,12b-oktahydro-1,4;5,8-dimethylen-dibenz[a,c]naphthalin und 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,17,18,18,19,19,20,20-Tetrakosachlor-1,4:5,8:9,12:13,16-tetramethylen-1,4,4a,4b,5,8,8a,8b,9,12,12a,12b,13,16,16a,16b-hexadekahydro-tetrabenz[a,c,j,h]naphthalin[3, 29]: 54,6 g (0,2 Mol) I und 12,8 g (0,1 Mol) Naphthalin werden in einem Einschlußrohr 144 Stdn. auf 155° erhitzt. Nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe bleiben 13,8 g (20% d. Th.) zurück, aus denen nach Behandeln mit Methanol-Methyläthylketon-Lösung in kleiner Menge das *Mono-addukt* vom Schmp. 160° isoliert werden konnte.

Der Rückstand (*Di-addukt*) wies nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmp. von 216° auf.

$C_{15}H_8Cl_6$ (400,91). Ber. Cl 53,06. Gef. Cl 53,41.
$C_{20}H_8Cl_{12}$ (673,75). Ber. Cl 63,15. Gef. Cl 63,05.

1,2,3,4,5,6,7,8,15,15,16,16-Dodekachlor-1,4;5,8-dimethylen-1,4,4a,4b,5,8,8a,14b-oktahydro-dibenz[a,c]anthracen und 1,2,3,4,5,6,7,8,10,11,12,13,14,15,16,17,19,19,20,20,21,21,22,22-Tetrakosachlor-1,4;5,8:10,13:14,17-tetramethylen-1,4,4a,4b,5,8,8a,9b,10,13,13a,13b,14,17,17a,18b-hexadekahydro-tetrabenz[a,c,h,j]anthracen[3, 29]: Analog werden aus 54,6 g (0,2 Mol) I und 17,8 g (0,1 Mol) Anthracen in einem Einschlußrohr 144 Stdn. auf 155° erhitzt. Hierbei wird ein Di-Addukt vom Schmp. 240° und ein Tetra-Addukt vom Schmp. über 300° erhalten.

$C_{24}H_{10}Cl_{12}$ (723,80). Ber. Cl 58,78. Gef. Cl 59,11.
$C_{34}H_{10}Cl_{24}$ (1269,39). Ber. Cl 67,04. Gef. Cl 67,50.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung dieser in den Jahren 1944—1955 durchgeführten Untersuchungen bestens gedankt.

[29] Z. angew. Entomol. **38**, 117 (1955), Tab. 3, lfd. Nr. 39, 42, 46, 47.

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, 18. Mitt.:[1, 2]

Hexachlorcyclopentadien und Allylglykoläther

Von

R. Riemschneider und **H. J. Kötzsch**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[3]

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. August 1959)

Es wird über Herstellung und Eigenschaften einiger Addukte aus Hexachlorcyclopentadien und Mono- bzw. Diallyläthern von Äthylenglykolen berichtet.

Zur Synthese von hantelartigen Molekülen, d. h. gestreckten Kettenmolekülen, an deren beiden Enden kugelförmige sich abstoßende negative Gruppen stehen, setzten wir den Diallyläther sowie Di-allyläther von Äthylenglykolen mit Hexachlorcyclopentadien (I) um und erhielten die in Tab. 1 unter lfd. Nr. 6—9 aufgeführten Diaddukte der Formel II. Zum Vergleich stellten wir durch Umsetzung von I mit Allylalkohol und Monoallyläthern von Äthylenglykolen die Monoaddukte der Formel IIIa her: Tab. 1, lfd. Nr. 1—5. Beide Adduktreihen ließen sich durch 20stdg. Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Rohr gewinnen. Diese Versuche waren auch insofern interessant, als sie zeigten, daß ungesättigte Äther und Ätheralkohole mit I zur Adduktbildung gebracht werden können, ohne daß I bzw. I-Zersetzungsprodukte bei 125—150° Spaltung

---

[1] Vorliegende Arbeit ist Fortsetzung der 17. Mitt.: *R. Riemschneider* und *B. E. Grabitz*, Mh. Chem. **90**, 787 (1959).

[2] Gleichzeitig 5. Mitt. der Reihe „Über Konstitution und Eigenschaften von Äthern". — 4. Mitt.: *R. Riemschneider* und *H. J. Kötzsch*, Mh. Chem. **90**, 787 (1959).

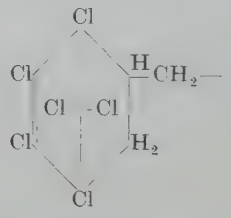
[3] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

der Ätherbrücke(n) zur Hauptreaktion machen oder in beträchtlichem Umfange Komplikationen mit der alkohol. Gruppe verursachen[4].

$R—O—(CH_2—CH_2—O)_n—R$
II* (n = 0, 1, 2 und 4)

$R—(O—CH_2—CH_2—)_nX$
III* a : X = OH
b : X = O · $COCH_3$
(n = 0—4)

Zweitsynthese der Diaddukte II durch Umsetzung der Na-Alkoholate der Monoaddukte IIIa (Tab. 1, lfd. Nr. 1—5) mit den entsprechenden Halogenkomponenten RX (R=IV) mißlang. Als Halogenkomponenten RX für diese Versuche wurden 2-Chlor-[5, 6], 2-Brom-[5, 6] und das bisher noch nicht beschriebene 2-Jodmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (Tab. 1, lfd. Nr. 10—12) eingesetzt. Bei der Synthese von RX aus I und Allylchlorid, -bromid bzw. -jodid im geschlossenen Rohr nahm die Reaktionsgeschwindigkeit vom Chlorid zum Jodid hin zu.



IV

Mit Ausnahme des Diallylätherdiadduktes und des Allylalkoholmonoadduktes sind alle dargestellten Glykoläthermono- und -diaddukte Öle (Tab. 1). Spaltung der Diaddukte mit HBr/Eisessig führte in jedem Falle zu 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (RBr: R = IV). Die aus den Monoaddukten IIIa hergestellten Acetate IIIb bildeten sich mit Acetanhydrid/Na-Acetat nur sehr langsam und verseiften beim Stehen an der Luft innerhalb kurzer Zeit von selbst; mit Na-Alkoholaten reagieren sie unter Chlorabspaltung. Die freien Monoaddukte IIIa sind wesentlich alkalistabiler.

Zum Vergleich der beiden Adduktreihen der Formel II und III ist in Abb. 1 die Abhängigkeit der Brechungsindices der Addukte von der Kettenlänge der Glykole graphisch dargestellt. An Stelle der Monoaddukte IIIa haben wir die Monoaddukt-acetate IIIb herangezogen, um

* R = IV.

[4] Allgemeine Ausführungen über die Handhabung von I beim Umsatz mit ungesättigten Verbindungen sind in der 17. Mitt. dieser Reihe[1] gemacht worden.

[5] *R. Riemschneider*, Mitt. physiolog.-chem. Inst. Univ. Berlin R 18, Juni 1948.

[6] Spätere Literatur: *C. Berger* und *O. Becher*, Z. Naturforsch. **9b**, 684 (1954); *E. K. Fields*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2709 (1954); *E. T. McBee*, *H. Rakoff* und *R. K. Meyers*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4427 (1955).

Tabelle 1. Addukte aus Hexachlorcyclopentadien und Allylverbindungen

Lfd. Nr.	Allylverbindungen* R – CH_2=CH—CH_2-	Summenformel	Ausbeute % **	Schmp.	Sdp. (°C/mm Hg)	n_D^{20}
1	R—O—H	$C_8H_6Cl_6O$	67	155—165°[5]		
2	R—O—CH_2—CH_2OH	$C_{10}H_{10}Cl_6O_2$	60		166—168°/0,2	1,5461
3	R(O—CH_2—CH_2)$_2$OH	$C_{12}H_{14}Cl_6O_3$	76		137—139°/0,02	1,5321
4	R(O—CH_2—CH_2)$_3$OH	$C_{14}H_{18}Cl_6O_4$	42		210—214°/0,2	1,5264
5	R(O—CH_2—CH_2)$_4$OH	$C_{16}H_{22}Cl_6O_5$	38		159—163°/0,01	1,5260
6	R—O—R	$C_{16}H_{10}Cl_{12}O$	82	170—172°		
7	R—O—CH_2—CH_2—O—R	$C_{18}H_{14}Cl_{12}O_2$	94		d_4^{24} = *1,6007*	1,5598
8	R(O—CH_2—CH_2)$_2$O—R	$C_{20}H_{18}Cl_{12}O_3$	91		d_4^{24} = *1,5420*	1,5512
9	R(O—CH_2—CH_2)$_4$O—R	$C_{24}H_{26}Cl_{12}O_5$	75		d_4^{24} = *1,4372*	1,5294
10	RCl	$C_8H_5Cl_7$	88	55°[5]		
11	RBr	$C_8H_5BrCl_6$	93	77—78°[5]		
12	RJ	$C_8H_5JCl_6$	72	109—110°		

* *R. Riemschneider* und *H. J. Kötzsch*[2].
** Bezogen auf Allylverbindungen.

einen eventuellen Einfluß der freien Hydroxylgruppe auf die Lichtbrechung auszuschalten. Die Diaddukte II zeigen mit zunehmender Länge der Glykolätherkette einen relativ steilen Abfall der Lichtbrechung: Abb. 1. Auch die Dichten werden mit zunehmendem Molekulargewicht beträchtlich kleiner (Exper. Teil). Diese Tatsachen sprechen dafür, daß die beiden großen negativen Ringsysteme im II-Molekülverband vor-

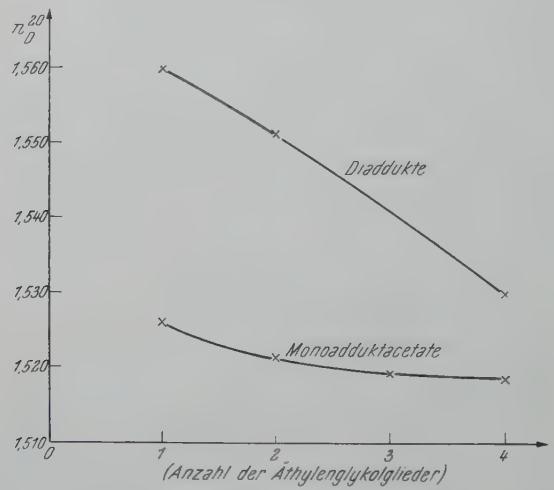


Abb. 1. Abhängigkeit der Brechungsindices der Addukte von der Kettenlänge der Glykole.

wiegend in der größtmöglichen Entfernung voneinander stehen und den Diadduktmolekülen durch Strecken der Ätherkette Hantelform geben. Demgegenüber zeigen die Brechungsindizes der Monoadduktacetate III b mit zunehmendem Molekulargewicht eine viel geringere Abnahme: Abb. 1.

Experimenteller Teil

Über die Herstellung der Mono- bzw. Diallyläther von Äthylenglykolen haben wir an anderer Stelle[2] ausführlich berichtet.

Darstellung der Monoaddukte

2-Hydroxymethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (Tab. 1, lfd. Nr. 1) wurde, wie bereits 1948[5] beschrieben, im Einschlußrohr aus 27 g I und 6 g Allylalkohol durch 20stdg. Erhitzen auf 125° und Umkristallisation aus Ligroin in 67proz. Ausb. gewonnen: Schmp. 155—165°[5].

Acetat, $Sdp._{0,8}$ 140—142°, $n_D^{20} = 1{,}5336$[7], 91% Ausb.

Äthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tabelle 1, lfd. Nr. 2): a) 10 g Äthylenglykol-monoallyläther[2] und 27 g I wurden im Bombenrohr 20 Stdn. auf 125° erhitzt. Zur Reinigung des entstandenen

[7] $Sdp._2$ 154—155°, $n_D^{20} = 1{,}5332$ nach *MacBee*[6].

zähen hellbraunen Öls haben wir das Rohprodukt einer 5stdg. Wasserdampfdestillation unterworfen (bis das übergehende Destillat keine Trübung mehr zeigte). Anschließend wurde das im Destillationskolben vorliegende Produkt dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft, der Rückstand in absol. Xylol gelöst und das Xylol im Wasserstrahlpumpenvak. wieder abgezogen. Destillation des Rückstands lieferte schließlich 22 g Addukt vom Sdp.$_{0,2}$ 166 –168°. Ausb. 60%.

$C_{10}H_{10}Cl_6O_2$ (374,90). Ber. C 32,1, H 2,7. Gef. C 32,1, H 2,8.

b) In 49proz. Ausb. ließ sich das Addukt durch 60stdg. Rückflußkochen einer Lösung von 30 g Äthylenglykolmonoallyläther[2], 81 g I und 15 ccm Xylol bei 140° Badtemp. und Aufarbeitung des so erhaltenen schwarzen Öles nach a) erhalten.

Acetat. — 5 g des Adduktes, 1 g Na-Acetat und 20 ccm Acetanhydrid wurden 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Acetanhydrids ließen sich aus dem Rohprodukt durch Destillation 5 g (90%) Äthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther-acetat vom Sdp.$_{0,01}$ 115—118° und $n_D^{20} = 1{,}5259$ gewinnen.

$C_{12}H_{12}Cl_6O_3$ (416,95). Ber. C 34,7, H 2,9. Gef. C 34,8, H 3,2.

Diäthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 3) wurde analog a) aus 14,6 g Diäthylenglykol-monoallyläther[2] und 27,2 g I in 76proz. Ausb. erhalten: Sdp.$_{0,02}$ 137—139°, Sdp.$_{0,2}$ 192—194°.

$C_{12}H_{14}Cl_6O_3$ (418,93). Ber. C 34,4, H 3,4. Gef. C 34,6, H 3,6,

und analog b) aus 43,5 g Diäthylenglykol-monoallyläther[2] und 81 g I in 44proz. Ausb.

Acetat: Sdp.$_{0,01}$ 144—148°, $n_D^{20} = 1{,}5214$, Ausb. 77%.
$C_{14}H_{16}Cl_6O_4$ (461,00). Ber. Cl 46,0. Gef. Cl 45,8.

Triäthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 4) wurde analog a) aus 19 g Triäthylenglykol-monoallyläther[2] und 27 g I in 42proz. Ausb. erhalten: Sdp.$_{0,2}$ 210—214°.

$C_{14}H_{18}Cl_6O_4$ (462,98). Ber. C 36,4, H 3,9. Gef. C 36,5, H 4,1

und analog b) aus 38 g Triäthylenglykol-monoallyläther[2] und 54 g I in 28proz. Ausb.

Acetat: Sdp.$_{0,01}$ 162—167°, $n_D^{20} = 1{,}5188$, Ausb. 34%.

Tetraäthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 5) wurde analog a) aus 13 g Tetraäthylenglykol-monoallyläther[2] und 14 g I in 38proz. Ausb. gewonnen: Sdp.$_{0,01}$ 159 –163°, Sdp.$_{0,2}$ 226—232°.

$C_{16}H_{22}Cl_6O_5$ (507,04). Ber. C 37,8, H 4,4. Gef. C 37,8, H 4,1.

Daneben wurden 3 g eines Produktes vom Schmp. 152—163° (aus Ligroin) isoliert, dessen Mischschmelzpunkt mit 2-Hydroxymethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-(5) keine Depression zeigte.

Tetraäthylenglykolmono-(1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2))-methyläther-acetat, Sdp.$_{0,01}$ 165—174°, $n_D^{20} = 1{,}5185$, entstand in 30proz. Ausb.

Darstellung der Diaddukte

Bis-di-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 6): 10 g Diallyläther[2] und 54 g I wurden im Bombenrohr 20 Stdn. auf 150° erhitzt, wobei ein zähes gelbes Öl entstand, das beim Abkühlen zu kompakten weißen Kristallen erstarrte. Das Produkt wurde bis zur Schmelzpunktkonstanz aus je 50 ccm Ligroin umkristallisiert: 52 g (82%) Di-addukt vom Schmp. 170—172°.

$C_{16}H_{10}Cl_{12}O$ (643,64). Ber. C 29,9, H 1,6, Cl 66,2. Gef. C 30,0, H 1,7, Cl 66,3.

3,3 g Di-addukt mit 20 ccm HBr/Eisessig (d_4^{20} 1,34) im Bombenrohr 20 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Abdestillieren des Eisessigs wurde das zurückbleibende schwarze Öl in 70proz. Methanol gelöst und viermal mit Aktivkohle je 15 Min. unter Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen schieden sich nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser 3,5 g (85%) weiße Kristalle aus, die, aus 70proz. Methanol umkristallisiert, bei 76 -78° schmolzen und beim Mischschmelzpunkt mit authentischem 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (RBr; R = IV) keine Depression zeigten.

Äthylenglykol-bis-di-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 7): 7,1 g Äthylenglykol-diallyläther[2] und 27,2 g I wurden im geschlossenen Rohr 20 Stdn. auf 125° erhitzt. Das Rohprodukt wurde einer 5stdg. Wasserdampfdestillation unterworfen (bis das übergehende Destillat keine Trübung mehr zeigte). Das im Destillationskolben vorliegende Produkt wurde dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit 5proz. $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft, der Rückstand in absol. Xylol gelöst, das Xylol im Wasserstrahlpumpenvak. wieder abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl 4 Tage lang in Exsikkator bei 0,2 mm Hg über Paraffin aufbewahrt: 32,3 g (94%) Di-addukt, d_4^{24} 1,6007.

$C_{18}H_{14}Cl_{12}O_2$ (687,69). Ber. C 31,4, H 2,1. Gef. C 31,2, H 2,5.

Spaltung von 3,3 g Di-addukt mit HBr/Eisessig lieferte 3 g (80%) 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen.

Diäthylenglykol-bis-di-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 8) wurde in analoger Weise aus 9,3 g Diäthylenglykoldiallyläther[2] und 27,2 g I in 91proz. Ausb. gewonnen: $d_4^{24} = 1{,}5420$.

$C_{20}H_{18}Cl_{12}O_3$ (731,94). Ber. C 32,7, H 2,5. Gef. C 32,8, H 2,6.

Spaltung von 3,3 g des Di-adduktes mit HBr/Eisessig lieferte 2,8 g (79%) 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen.

Tetraäthylenglykol-bis-di-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 9) wurde in analoger Weise aus 5,5 g Tetraäthylenglykol-diallyläther[2] und 10,9 g I durch Kochen der Lösung in absol. Äthanol mit Kohle in 75proz. Ausb. gewonnen: $d_4^{24} = 1{,}4372$.

$C_{24}H_{26}Cl_{12}O_5$ (819,89). Ber. C 35,2, H 3,2. Gef. C 35,5, H 3,7.

Spaltung von 3,3 g des Di-adduktes mit HBr/Eisessig lieferte 2,2 g (69%) 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen.

Darstellung der Allylhalogenidaddukte

2-Chlormethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen[5] (Tab. 1, lfd. Nr. 10): 15 g Allylchlorid und 54 g I wurden im Rohr 40 Stdn. auf 140° erhitzt. Das in

350 ccm 70proz. heißem Methanol gelöste Rohprodukt wurde zweimal mit Aktivkohle gekocht. Die mit Wasser gefällten weißen Kristalle ließen sich aus 70proz. Methanol umkristallisieren. Durch dreimaliges Umkristallisieren erhielten wir insgesamt 61 g (88%) reines Produkt vom Schmp. 55°.

2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen[5] (Tab. 1, lfd. Nr. 11): In analoger Weise wurden 18 g Allylbromid und 41 g I im Bombenrohr 20 Stdn. auf 125° erhitzt. Das in 350 ccm 70proz. heißem Methanol gelöste Rohprodukt wurde mit Aktivkohle gekocht. Nach dem Abkühlen wurden unter schnellem Rühren 150 ccm kaltes Wasser zugefügt, wobei sich sofort sehr feine weiße Kristalle ausschieden, die noch zweimal aus 70proz. Methanol umkristallisiert wurden: 54 g (93%) vom Schmp. 77—78°.

2-Jodmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (Tab. 1, lfd. Nr. 12): 16,8 g Allyljodid und 27,3 g I wurden im Rohr eingeschmolzen und 12 Stdn. auf 120° erhitzt. Das Rohprodukt wurde in 150 ccm Ligroin heiß gelöst, dreimal mit Aktivkohle gekocht, die Lösung auf ein Viertel ihres Volumens eingeengt und im Eisschrank aufbewahrt. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden bis zur Schmelzpunktkonstanz noch mehrmals aus 70proz. Methanol umkristallisiert: 31,5 g (72%) vom Schmp. 109—110°.

$C_8H_5Cl_6J$ (440,80). Ber. C 21,8, H 1,2, Cl 48,2, J 28,8.
Gef. C 21,4, H 1,2, Cl 48,6, J 28,6.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 6. Mitt.:[1]

Über die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit von Glykoläthern

Von

R. Riemschneider und **P. Gross**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Oktober 1959)

Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von 45 gemischten Äthern des Glykols, Diglykols, Triglykols und Butandiols-(1,4) wird diskutiert. Innerhalb der homologen Reihen der Äther steigt die Viskosität, jedoch nimmt die Temperaturabhängigkeit ab, und zwar stärker als bei den Paraffinen vergleichbarer Kettenlänge (Tab. 1 und 2).

Ausgehend von der *Umstätter*-Gleichung wird eine Form entwickelt, die die Berechnung der „Steilheit" n vereinfacht. Als zweite Kennzahl für das Viskositäts-Temperaturverhalten wird die Temperatur benutzt, für die $\nu = 1$ cSt wird.

Vergleichende Untersuchungen über die Viskositätseigenschaften von Kohlenwasserstoffen sind wegen der Beziehungen zur Petrochemie schon oft unternommen worden.

Es erschien uns jetzt interessant, auch Stoffe definierter Konstitution mit Heteroatomen in einer Kohlenwasserstoffkette in dieser Hinsicht zu bearbeiten und diese einerseits untereinander, andererseits mit den Kohlenwasserstoffen gleicher Kettenlänge zu vergleichen.

Als Beispiel wählten wir Äther mit mehr als einem Sauerstoffatom in der Kette, weil diese auch noch bei relativ tiefen Temperaturen im

[1] 5. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 41 (1960).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

flüssigen Zustand vorliegen und bei entsprechender Kettenlänge hohe Viskositäten aufweisen. Bei niedrigen Viskositäten wären die charakteristischen Unterschiede von Stoff zu Stoff zu klein, um eindeutige Aussagen zu ermöglichen. Einige Glykoläther, die uns geeignet erschienen, wurden bereits beschrieben und auch Messungen der kinematischen Viskosität wurden mitgeteilt[3].

Für die vergleichende *Auswertung dieser Meßergebnisse* bestanden zunächst mehrere Möglichkeiten[4]. Es sollen hier nur kurz die Beweggründe skizziert werden, die zur Auswahl der im Folgenden benutzten (aus der *Umstätter*schen Gl. 4 entwickelten) Formeln 4a bis 4 b führten. Es bedeuten: ν: kinematische Viskosität in cSt; T: absolute Temperatur in °K. Alle anderen Größen sind Formelkonstanten. Aus der Vielzahl der Formeln[4], die das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Flüssigkeiten wiedergeben sollen, treten insbesondere die Formeln 1 bis 4 hervor. Die Formel von *Andrade*:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{B}{T}} \tag{1}$$

gilt jedoch nur im Bereich niedriger Viskositäten über einen größeren Temperaturbereich hinreichend genau. Eine Verbesserung stellt die Formel von *Vogel* dar:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \tag{2}$$

Diese Verbesserung wird jedoch erkauft durch Einführung einer dritten Konstante. Bei der Auswertung wirkt sich das so aus, daß schon geringe Meßfehler große Verschiebungen der Konstanten untereinander bewirken. Abgesehen von den größeren rechnerischen Schwierigkeiten, dürfte auch eine Deutung der Ergebnisse schwerfallen. Speziell für Schmieröle hoher Viskosität ist die Formel von *Walther-Ubbelohde* brauchbar:

$$\log \log (\nu + 0{,}8) = b - m \log T \tag{3}$$

Sie gibt jedoch schon bei mittleren Viskositäten unter 10 cSt den Verlauf der Kurven nur unbefriedigend wieder.

Aus dieser Formel wurde ein ν-T-Blatt entwickelt, auf dem die Viskositäts-Temperaturkurven zu Geraden gestreckt werden. Sämtliche Öle einer „Serie" (d. h. gleicher Herkunft) sollen nach *C. Walther* Gerade ergeben, die sich in einem Punkt schneiden, dem Pol. Die Pole aller Serien liegen im Diagramm auf einer Geraden, der Polgeraden. Demnach könnte man aus der Lage des Pols auf der Polgeraden, deren Gleichung von *Walther* empirisch ermittelt wurde, auf die Herkunft des Öls schließen.

[3] Mh. Chem. **90**, 510, 783 (1959).

[4] Übersicht: *Landolt-Börnstein*, 4. Bd., 6. Aufl., 1955, S. 586. Die praktische Brauchbarkeit der Formel gab für uns den Ausschlag.

Das ist jedoch nach *H. Umstätter*[5] ohne Kenntnis der Fraktionierungsschärfen nicht möglich, da die Lage des Pols auch davon abhängt. Schon aus diesem Grunde wird die Übertragung der geschilderten Vorstellungen auf reine Stoffe, noch dazu einer anderen Stoffklasse, bedenklich, um so mehr, als ein solcher Versuch auch aus experimentellen Gründen abzulehnen ist, denn es gelang uns nicht, die Glykoläther zu Serien zu ordnen. Die Ordinate des Pols im Diagramm, die sogenannte Polhöhe, wurde nun in letzter Zeit benutzt, um die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit eines Öls zu beurteilen. Es ist jedoch augenfällig, daß nicht nur die Änderung der Viskosität mit der Temperatur, sondern auch die „Höhenlage" der ν-T-Geraden von Einfluß auf den Schnittpunkt mit der Polgeraden und damit auf die Polhöhe ist, und zwar, wenn man die Lage der Polgeraden im Diagramm berücksichtigt, um so mehr, je tiefer die gesamte Kurve liegt. Deshalb hat schon *Ubbelohde*[6] darauf hingewiesen, daß eine Zahl, z. B. die Polhöhe, nicht ausreicht, um ein Öl zu charakterisieren.

Eine Verbesserung der *Walther-Ubbelohde*schen Formel (3) stellt nun die von *Umstätter* gefundene (4) dar. Sie erfaßt den gesamten Bereich über 1 cSt mit hinreichender Genauigkeit und damit auch die verwendeten Meßergebnisse:

$$\operatorname{arc\,sin\,h} \ln \nu = a - n \ln T \tag{4}$$

Wir haben daraus zunächst die Form 4 a entwickelt, für die sich die Ähnlichkeit mit der *Walther-Ubbelohde*schen nachweisen läßt.

$$\ln\left(\ln \nu + \sqrt{1 + (\ln \nu)^2}\right) = a - n \ln T \tag{4 a}$$

Zur Berechnung wurde die aus 4 a hergeleitete Form 4 b benutzt.

$$\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2} = n \log \frac{T_1}{T} \tag{4 b}$$

T_1 ist jetzt die Temperatur, für die $\nu = 1$ cSt wird. Die Identität aller drei Formen wird am Schluß der Arbeit bewiesen, wo sich auch ein Berechnungsbeispiel befindet. Die „Steilheit" n der ν-T-Geraden im Umstätter-Diagramm wird in DIN 51563 als Kennzahl des ν-T-Verhaltens von Schmierölen genormt. Dort findet sich auch eine Kritik des hier ebenfalls nicht benutzten Begriffes des „Viskositätsindex". Die mittleren Fehler der für die Glykoläther aus Gleichung 4 b berechneten Konstanten der Tab. 1 (s. S. 52) wurden mit Hilfe der Fehler der zur Verfügung stehenden Meßwerte abgeschätzt. Sie betragen etwa: $\pm$ 0,7% für die „Steilheit" n, $\pm$ 0,5% für T_1, $\pm$ 0,9% für $P = n \cdot T_1$.

[5] „Der Petroleumingenieur", Berlin 1951.
[6] *L. Ubbelohde*, Zur Viskosimetrie, Leipzig 1944.

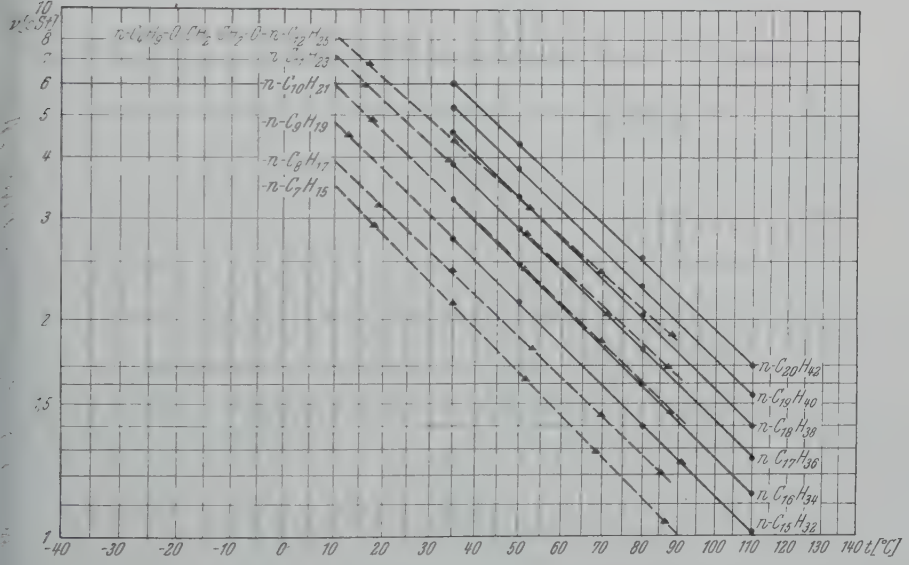
Die homologen Reihen

Bei der Auswertung ergibt sich in allen Fällen mit zunehmender Länge des Alkylrestes in der homologen Reihe eine höhere absolute Viskosität, wie die steigenden T_1-Werte zeigen, und eine geringere Temperaturabhängigkeit, erkennbar an fallenden n-Werten (Tab. 1). Das gilt auch, wenn man die n-Butyläther (2, 4, 6, 19, 21, 23) mit n-Propyläthern (24, 25, 26, 31, 32, 33) bei gleichem Alkylrest miteinander vergleicht.

Vergleich der Äther und Paraffine gleicher Kettenlänge

Dabei sollen C- und O-Atome in gleicher Weise als Glieder der Kette gezählt werden.

Die Abnahme der „Steilheiten" innerhalb der homologen Reihen der Glykoläther ist größer als die für die Paraffine gleicher Kettenlänge,



wie man durch Vergleich der Äther 1—6 und 24—26 mit den Paraffinen der Tab. 2 erkennt, deren Konstanten aus den in der Literatur[7] gefundenen Werten für 40° C und 110° C berechnet wurden.

Während bei den ersten Gliedern der homologen Reihe die Glykoläther die höheren Steilheiten aufweisen, kehren sich mit wachsender Kettenlänge die Verhältnisse um, wie auch das Diagramm veranschaulicht, das die Glykoläther 1—6 mit den Paraffinen gleicher Kettenlänge

[7] *F. D. Rossini*: Selected Values of Physic. and Thermodyn. Prop. of Hydrocarbons and rel. compounds, Pittsburgh 1953.

Tabelle 1

Nr.	Glykoläther*	n	T_1 [°K]	$P = n \cdot T_1$
1	n-C_4H_9—O—CH_2CH_2—O-n-C_7H_{15}	4,21	363	1,53 · 10
2	-n-C_8H_{17}	4,11	375	1,54 · 10
3	-n-C_9H_{19}	4,07	384	1,56 · 10
4	-n-$C_{10}H_{21}$	4,02	396	1,59 · 10
5	-n-$C_{11}H_{23}$	3,88	409	1,59 · 10
6	-n-$C_{12}H_{25}$	3,66	425	1,56 · 10
7	i-C_4H_9—O—CH_2CH_2—O-n-C_7H_{15}	4,24	360	1,54 · 10
8	-n-C_8H_{17}	4,21	372	1,56 · 10
9	-n-C_9H_{19}	4,20	382	1,60 · 10
10	-n-$C_{10}H_{21}$	4,10	394	1,61 · 10
11	-n-$C_{11}H_{23}$	3,95	407	1,61 · 10
12	-n-$C_{12}H_{25}$	3,90	416	1,62 · 10
13	i-C_4H_9—(O—CH_2CH_2)$_2$—O-n-C_8H_{17}	4,16	394	1,64 · 10
14	-n-C_9H_{19}	4,04	406	1,64 · 10
15	-n-$C_{10}H_{21}$	3,93	418	1,64 · 10
16	-n-$C_{11}H_{23}$	3,83	429	1,64 · 10
17	-n-$C_{12}H_{25}$	3,75	439	1,64 · 10
18	n-C_4H_9—(O—CH_2—CH_2)$_2$—O-n-C_7H_{15}	4,17	389	1,62 · 10
19	-n-C_8H_{17}	4,10	399	1,64 · 10
20	-n-C_9H_{19}	4,05	408	1,65 · 10
21	-n-$C_{10}H_{21}$	3,96	418	1,65 · 10
22	-n-$C_{11}H_{23}$	3,88	428	1,66 · 10
23	-n-$C_{12}H_{25}$	3,79	439	1,66 · 10
24	n-C_3H_7—O—CH_2CH_2—O-n-C_8H_{17}	4,30	364	1,57 · 10
25	-n-$C_{10}H_{21}$	4,15	386	1,60 · 10
26	-n-$C_{12}H_{25}$	3,92	410	1,61 · 10
27	-n-$C_{14}H_{29}$	3,76	432	1,63 · 10
28	-n-$C_{16}H_{33}$	3,56	458	1,63 · 10
29	-n-$C_{18}H_{37}$	3,54	472	1,67 · 10
30	—CH_2—C_6H_5	4,48	363	1,63 · 10
31	n-C_3H_7—(O—CH_2—CH_2)$_2$—O-n-C_8H_{17}	4,16	390	1,62 · 10
32	-n-$C_{10}H_{21}$	3,98	411	1,64 · 10
33	-n-$C_{12}H_{25}$	3,78	433	1,64 · 10
34	-n-$C_{14}H_{29}$	3,58	456	1,63 · 10
35	-n-$C_{16}H_{33}$	3,43	479	1,64 · 10
36	-n-$C_{18}H_{37}$	3,41	492	1,68 · 10
37	—CH_2—C_6H_5	4,34	394	1,71 · 10
38	n-C_3H_7 (O—CH_2—CH_2)$_3$—O-n-C_8H_{17}	4,04	415	1,68 · 10
39	-n-$C_{12}H_{25}$	3,69	455	1,68 · 10
40	-n-$C_{14}H_{29}$	3,57	472	1,69 · 10
41	-n-$C_{16}H_{33}$	3,37	494	1,66 · 10
42	—CH_2—C_6H_5	4,15	420	1,74 · 10
43	n-C_3H_7 -O—$CH_2CH_2CH_2CH_2$—O-n-$C_{10}H_{21}$	3,93	416	1,63 · 10
44	-n-$C_{16}H_{33}$	3,51	476	1,67 · 10
45	—CH_2—C_6H_5	4,30	389	1,67 · 10

* Physikalische Eigenschaften und Meßwerte vgl. 2. und 3. Mitt. dieser Reihe, l. c. Fußnote 3.

zeigt. Geht man von der Vorstellung aus, daß die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen die Größe der Viskosität bestimmen, so kann man versuchen, den Sachverhalt wie folgt zu deuten. Die Anziehungskraft zwischen 2 permanenten Dipolen hängt von der Entfernung der Dipole und der Temperatur ab, da die Temperaturbewegung der Einstellung der Dipole entgegenwirkt. Die Anziehungskraft zwischen polari-

Tabelle 2

Stoff	n	T_1 [K°]	$P = n \cdot T_1$
n-$C_{15}H_{32}$	4,05	385	$1{,}56 \cdot 10^3$
n-$C_{16}H_{34}$	4,06	395	$1{,}60 \cdot 10^3$
n-$C_{17}H_{36}$	4,03	406	$1{,}64 \cdot 10^3$
n-$C_{18}H_{38}$	3,99	416	$1{,}66 \cdot 10^3$
n-$C_{19}H_{40}$	3,94	426	$1{,}68 \cdot 10^3$
n-$C_{20}H_{42}$	3,89	436	$1{,}70 \cdot 10^3$

sierbarem Molekül einerseits und Dipol oder polarisierbarem Molekül andererseits hängt nur von der Entfernung ab.

Im Verlauf der homologen Reihe der Glykoläther wird nun aber der Anteil der beiden letztgenannten Anziehungskräfte immer größer. Dem muß eine stärkere Abnahme der Steilheiten entsprechen als bei den Paraffinen, bei denen von Anfang an Anziehung zwischen polarisierbaren Molekülen herrscht.

Bei den Glykoläthern wurde nun gefunden, daß der Abfall von n prozentual etwa dem Anstieg von T_1 entspricht, so daß das Produkt $P = n \cdot T_1$ nahezu konstant ist, während bei den Paraffinen ein regelmäßiger Anstieg dieser Größe zu verzeichnen ist.

Vergleicht man die Äther des Glykols, Diglykols und Triglykols gleicher Kettenlänge miteinander, so wird man die größeren Steilheiten bei den sauerstoffreicheren Äthern finden.

Isomere Äther

Beim Übergang vom Glykoläther (26,29) zum isomeren Butandioläther (43,44) scheint sich die ν, T-Gerade nur parallel zu verschieben, wie die Erhöhung der T_1-Werte um 4—5° bei fast gleichen Steilheiten zeigt.

Dagegen ist der Übergang von n-Butylglykoläther (1,3,5,18,20,22) zum isomeren n-Propylglykoläther (24,25,26,31,32,33) von größerem Einfluß. Und zwar liegt die Veränderung in der gleichen Richtung wie beim Übergang vom n-Butylglykoläther zum isomeren Isobutylglykoläther: Bei den Glykoläthern ist der genannte Übergang begleitet von einem Ansteigen der n-Werte, bei den Diglykoläthern mit einem Ab-

fall der n-Werte verbunden, wenn man von einer Ausnahme absieht (Übergang 19,13).

Man kann diesen Sachverhalt vielleicht so verallgemeinern, daß eine Verschiebung des Äthersauerstoffs nur in der Umgebung der kurzen Alkylkette den n-Wert beeinflußt, jedoch ist in dieser Hinsicht das Material noch nicht umfangreich genug, so daß sich Endgültiges nicht sagen läßt.

Entwicklung der Gleichungen 4a und 4b

Aus Gleichung 4 folgt sofort

$$\ln \nu = \frac{e^{a - n \ln T} - e^{-a - n \ln T}}{2}$$

$$2 \ln \nu = \frac{e^a}{T^n} - \frac{T^n}{e^a}$$

Löst man diese Gleichung nach e^a auf, so erhält man

$$e^a = T^n \left(\ln \nu \pm \sqrt{1 + (\ln \nu)^2}\right)$$

Da die Wurzel stets größer ist als $\ln \nu$, e^a aber nur positive Werte annehmen kann, gilt das positive Vorzeichen der Wurzel. Logarithmiert man unter dieser Voraussetzung die Gleichung im natürlichen System, so erhält man

$$\ln \left(\ln \nu + \sqrt{1 + (\ln \nu)^2}\right) = a - n \ln T \qquad (4a),$$

woraus durch Vergleich mit der Ausgangsformel folgt:

$$ar \sin h \ln \nu = \ln \left(\ln \nu + \sqrt{1 + (\ln \nu)^2}\right)$$

Logarithmiert man im dekadischen System, so erhält man:

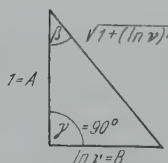
$$\log \left(\ln \nu + \sqrt{1 + (\ln \nu)^2}\right) = a \log e - n \log T$$

Die Steigungen (bzw. „Steilheiten") n sind also in beiden Fällen identisch. Für $\nu = 1$ folgt:

$$0 = a \cdot \log e - n \log T_1$$
$$a \log e = n \log T_1,$$

so daß man auch schreiben kann

$$\log \left(\ln \nu + \sqrt{1 + (\ln \nu)^2}\right) = n \log \frac{T_1}{T} \qquad (4c)$$



$\ln \nu$ und $\sqrt{1 + (\ln \nu)^2}$ kann man sich als Stücke in dem nebenstehenden Dreieck denken. Setzt man für dieses Dreieck die *Mollweide*sche Gleichung an, so erhält man:

$$\frac{C+B}{A} = \frac{\cos\frac{\gamma-\beta}{2}}{\cos\frac{\gamma+\beta}{2}} = \frac{\cos\frac{90-\beta}{2}}{\cos\frac{90+\beta}{2}} = \frac{\sin\frac{90+\beta}{2}}{\cos\frac{90+\beta}{2}}$$

$$= \operatorname{tg}\frac{90+\beta}{2} = \ln\nu + \sqrt{1+(\ln\nu)^2}$$

Es ist aber $\operatorname{tg}\beta = \ln\nu$, mithin $\operatorname{arc\,tg}\ln\nu = \beta$. Daraus ergibt sich:

$$\log\operatorname{tg}\frac{90+\operatorname{arc\,tg}\ln\nu}{2} = \log\left(\ln\nu + \sqrt{1+(\ln\nu)^2}\right),$$

woraus sich durch Vergleich mit 4c ergibt:

$$\log\operatorname{tg}\frac{90^\circ+\operatorname{arc\,tg}\ln\nu}{2} = n\log\frac{T_1}{T} \qquad (4\,\mathrm{b})$$

Berechnung

Bei der Berechnung von ν aus der Auslaufzeit t erhält man sowieso bei logarithmischer Rechnung $\log\nu$. Man bildet $\log\log\nu$ und addiert $\log\ln 10 = 0.3622$, um $\log\operatorname{tg}\beta$ zu erhalten. Man kann nun sofort in einer gewöhnlichen Logarithmentafel für den Schulgebrauch β aufsuchen, addiert 90°, halbiert die Summe und schlägt vom so erhaltenen Winkel wieder den log tg auf, der identisch ist mit $\log\left(\ln\nu + \sqrt{1+(\ln\nu)^2}\right)$.

Die Differenz der so erhaltenen Werte für zwei Meßpunkte, dividiert durch die Differenz der Logarithmen der dazugehörigen absoluten Temperaturen liefert in üblicher Weise die „Steilheit" n.

Zahlenbeispiel

$\log\nu$	$\log\ln\nu = \log\operatorname{tg}\beta$	$90+\beta$	$\frac{90+\beta}{2}$	$\log\operatorname{tg}\frac{90+\beta}{2}$
0,1301	0,1143 — 1	90°	53° 20,3′	0,1283
	0,3622	16° 40,6′		
	0,4765 — 1	106° 40,6′		

Die Handhabung der *Umstätter*-Formel in der Form 4b bringt also den Vorteil, daß die Konstanten rechnerisch einfacher zu ermitteln sind, zumal alle Berechnungen im dekadischen Logarithmensystem erfolgen. Das gestattet eine rasche Darstellung auch ohne das entsprechende $\nu\,T$ Blatt, indem man die $\log\operatorname{tg}\frac{90^\circ+\operatorname{arc\,tg}\ln\nu}{2}$-Werte gegen $\log T$ aufträgt. Die Steilheit n der entstehenden Geraden hat den gleichen Wert.

wie die nach DIN 51563 berechnete oder aus dem *Umstätter*-Diagramm entnommene Größe.

Die Konstante a ist durch die Temperatur T_1 ersetzt, die sofort als Schnittpunkt der Geraden mit der Aszissenachse

$$\left(\text{für } \log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2} = 0 \text{ ist } \nu = 1\right)$$

ablesbar ist. T_1 hat also die anschauliche Bedeutung der Temperatur, für die $\nu = 1$ c St wird. Sie ist daher auch dem *Umstätter*-Diagramm auf die gleiche Weise zu entnehmen.

Über die Einwirkung von Thiolen und Sulfinsäuren auf Chinolacetate, 2. Mitt.

Von

F. Wessely, J. Swoboda und **G. Schmidt**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

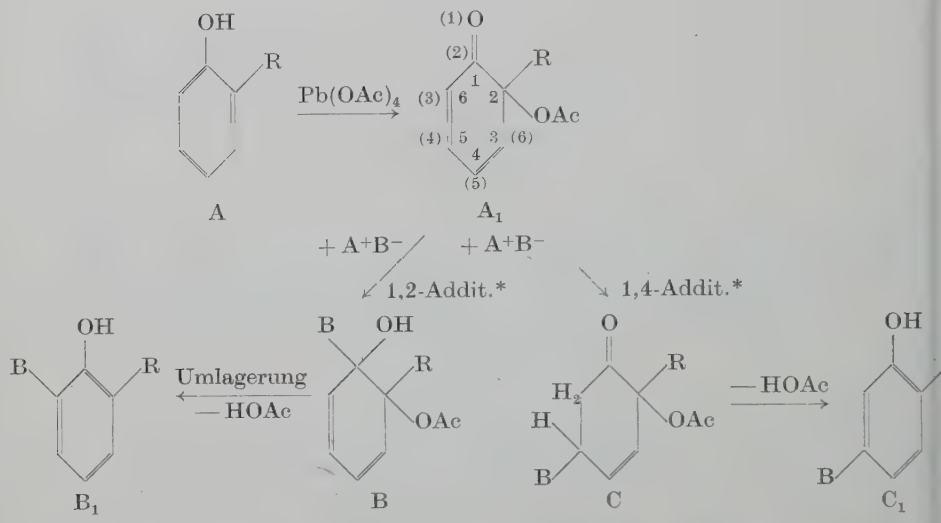
Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. November 1959)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit wird die Addition von H_2S und Verbindungen der Typen RSH und RSO_2H ($R \neq C_6H_5$) in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedenen basischen Katalysatoren an verschiedene o-Benzochinolacetate und auch an ein o-Benzochinondiacetat untersucht. Zum Unterschied von C_6H_5SH geben die oben erwähnten Thiole auch m-, bzw. o-Substitution. Die Methansulfinsäure wird wie die Benzolsulfinsäure in 1,4-Stellung addiert. Die Abhängigkeit der Additionsstelle vom Lösungsmittel und Katalysator ist von theoretischem Interesse, weil sie zeigt, daß die hier beschriebenen Additionsreaktionen nicht durch Grenzstrukturen beschrieben werden können, wie sie sonst mit Erfolg bei Additionsreaktionen acyclischer α,β-ungesättigter Ketone verwendet werden.

Die synthetische Verwendbarkeit der o-Chinolacetate beruht darauf, daß an ihr konjugiertes System Verbindungen vom Typus A^+B^-* entweder in der 1,2- oder 1,4- und, nur sehr selten, in der 1,6-Stellung addiert werden. In den meisten Fällen folgen oder gehen gleichzeitig mit der Addition einher die Abspaltung von Essigsäure und Umlagerungsreaktionen, so daß o- bzw. m-substituierte Phenole entstehen. Es überwiegt meistens die 1,4-Addition, so daß man über die Reaktionsfolge: $A \rightarrow A_1 \rightarrow C \rightarrow C_1$

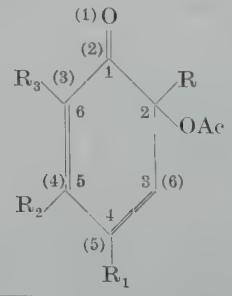
* Diese Formulierung soll kein Ionenpaar bedeuten, sondern nur die Reaktivität einer Verbindung AB in Form von A^+, einer elektrophilen, und B^-, einer nucleophilen Partikel, andeuten. Im Formelschema auf der folgenden Seite ist im Reaktionsprodukt A nicht mehr enthalten, da es im Verlauf der Aufarbeitung durch H ersetzt wird.



eine Vielfalt sonst, wenn überhaupt, nur schwer darstellbarer m-substituierter Phenole C_1 erhalten kann.

In einer früheren Arbeit[1] wurde aber gezeigt, daß Phenylmercaptan anders reagiert. Wir haben mit einer Reihe von o-Benzochinolacetaten den Eintritt der SC_6H_5-Gruppe in der p-Stellung zur Hydroxygruppe beobachtet, also Produkte einer formalen 1,5-Addition erhalten; solche der 1,4-Addition haben wir nicht gefunden. Wenn das C-Atom 4 des Chinolacetats substituiert ist, wie im 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinolacetat (IV), also keine 1,5-Addition möglich ist, wurde nur Reduktion zum entsprechenden Phenol beobachtet.

Wir bringen in dieser Arbeit weiteres experimentelles Material über die Einwirkung von CH_3SH, NaHS, H_2S und C_6H_5SH auf verschiedene o-Benzochinolacetate bei Gegenwart von verschiedenen Basen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Formelübersichten und Tabellen geben einen Überblick über die Resultate der Versuche mit CH_3SH und NaHS.



	R	R_1	R_2	R_3
I:	CH_3	H	H	H
II:	CH_3	CH_3	H	H
III:	CH_3	H	CH_3	H
IV:	CH_3	CH_3	H	CH_3
V:	CH_3	H	H	CH_3
VI:	C_2H_5	H	H	C_2H_5
VII:	C_2H_5	H	C_6H_5	C_2H_5

[1] *J. Kotlan* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 118 (1957).

Die ()-Ziffern geben hier und in Formel A_1 die Additionsstellen an. Um eine allzugroße Zahl von Formelbildern zu vermeiden und eine leich-

Tabelle 1. Umsetzungen von o-Benzochinolacetaten mit Methanthiol

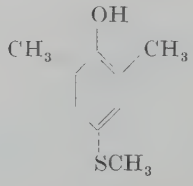
inol-cetat	Lösungsmittel und Base	Art der Addition und Ausbeute in % Formelbezeichnung der erhaltenen Verbindung 1,3	1,4	1,5	Reduktionsprodukt* % d. Th.	Summe**	Anm.***
		I—CH_3S^3	I—CH_3S^4	I—CH_3S^5			
	CH_2Cl_2 $(C_2H_5)_3N$	15	12	69	Spur	96	1
	CH_2Cl_2 $(C_2H_5)_3N$	13	11	67	Spur	91	2
I	CH_2Cl_2 $(C_6H_5)_3P$	11	3	40	Spur	54	1, 4
	CH_3OH $(C_2H_5)_3N$	10	34	49	Spur	93	1
	CH_3OH CH_3ONa	7	47	34	Spur	88	3
		II—CH_3S^3	II—CH_3S^4	—			
	CH_2Cl_2 $(C_2H_5)_3N$	28	5	—	57	90	1
II	CH_3OH CH_3ONa	13	44	—	38	95	3
		—	IV—CH_3S^4	—			
	CH_2Cl_2 $(C_2H_5)_3N$	—	14	—	80	94	1
IV	CH_3OH CH_3ONa	—	42	—	54	96	3
		—	V—CH_3S^4	V—CH_3S^5			
	CH_2Cl_2 $(C_2H_5)_3N$	—	6	64	18	88	1
V	CH_3OH CH_3ONa	—	28	38	Spur	66	3

* Reduktionsprodukt – Dies ist identisch mit jenem Phenol, das bei Oxydation mit $Pb(OAc)_4$ das betreffende Chinolacetat liefert.

** Summe = Summe der identifizierten Reaktionsprodukte in %.

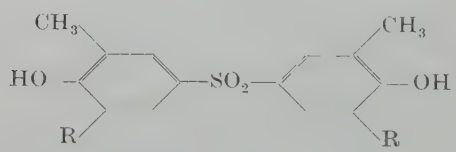
*** Anm. 1. Reaktionszeit mehrere Tage
2. Reaktionszeit ein Tag
3. Reaktionszeit eine Stunde
4. Schlechte Gesamtausbeute wahrscheinlich durch die schwierige Abtrennung des $(C_6H_5)_3P$ bedingt.

tere Orientierung zu ermöglichen, wurden die Substituenten HS-, CH_3S-, CH_3SO_2-, C_6H_5S-, $C_6H_5SO_2$-, $C_6H_5CH_2S$- und $C_6H_5CH_2SO_2$- in die Formelbezeichnung einbezogen und eine hochgestellte fette Zahl angefügt, die die Art der Addition an das am Anfang der Formelbezeichnung genannte

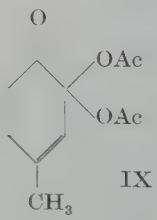


V—CH_3S^5

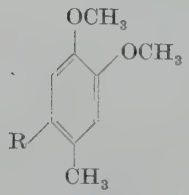
Chinolacetat angibt. So bedeutet z. B. die Formelbezeichnung V—CH_3S^5, daß aus dem Chinolacetat V durch eine 1,5-Addition von Methanthiol und Aromatisierung (Essigsäure-Abspaltung) das obenstehende Produkt entstanden ist. Diese Art der Formelbezeichnung gilt auch weiter für den theoretischen und experimentellen Teil.



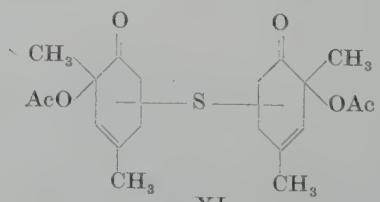
VIIIa: R = H
VIIIb: R = CH_3



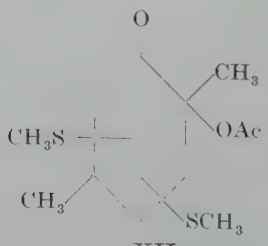
IX



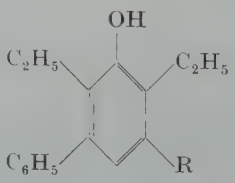
Xa: R = HS
Xb: R = CH_3S
Xc: R = CH_3SO_2
Xd: R = $ClSO_2$



XI



XII



XIIIa: R = H
XIIIb: R = OH

Zunächst wurde festgestellt, daß mit anderen Thiolen nicht nur eine 1,5-Addition eintritt, sondern z. B. mit dem am besten untersuchten Methanthiol auch eine 1,4-Addition. Aus Tabelle 1 ergibt sich deutlich bei gleicher Base ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte. Mit $(C_2H_5)_3N$ ist beim 2-Methyl-o-chinolacetat in Methanol die 1,4-Addition stark begünstigt. Der Versuch mit Triphenylphosphin als Base befriedigt wegen der geringen Gesamtausbeute nicht. Er scheint aber anzuzeigen, daß im gleichen Lösungsmittel mit Abnahme der Basizität des Katalysators die 1,5-Addition auf Kosten der 1,4-Additionsprodukte zunimmt. In die gleiche Richtung weisen auch die Versuche in Methanol mit $(C_2H_5)_3N$ und CH_3ONa als Basen. Mit der letztgenannten steigt die 1,4-Addition auf Kosten der 1,5-Anlagerung.

Besonders deutlich ist die Abhängigkeit der Reaktion von der Base und dem Lösungsmittel bei den drei weiteren Chinolacetaten der Tab. 1. Beim 2,4-Dimethyl- und 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinolacetat, bei welchen eine 1,5-Addition unmöglich ist, kann die 1,4-Addition durch Verwendung von Methanol und Natriummethylat auf Kosten von 1,3-Addition und der Reduktion stark begünstigt werden. Beim 2,6-Dimethyl-o-benzochinolacetat wird mit dem gleichen System die 1,5-Addition zugunsten dre 1,4-Anlagerung unterdrückt.

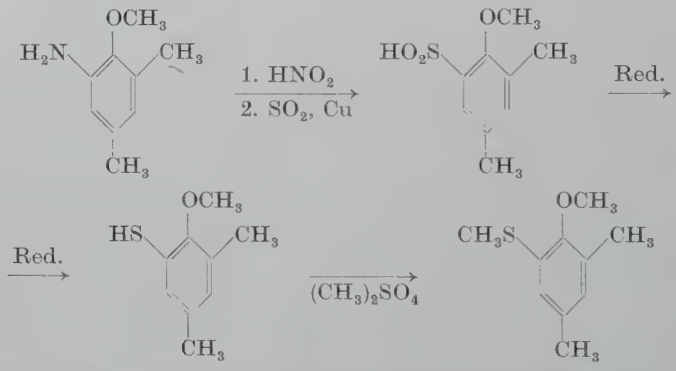
Tabelle 2. Umsetzung von o-Benzochinolacetaten mit NaHS

Chinolacetat	Art der Addition u. Ausbeute in % Formelbezeichnung der erhaltenen Verb. 1,3	1,4	1,5	Reduktionsprodukt	Summe*	Anm.**
I	5	—	20	23	55	1
	I—SH^3	—	I—SH^5			
II	10	—	—	65	75	
	II—SH^3	—	—			
IV	—	Spur	—	79	79	
	—	IV—SH^4	—			
V	—	—	20	38	77	2
	—	—	V—SH^5			

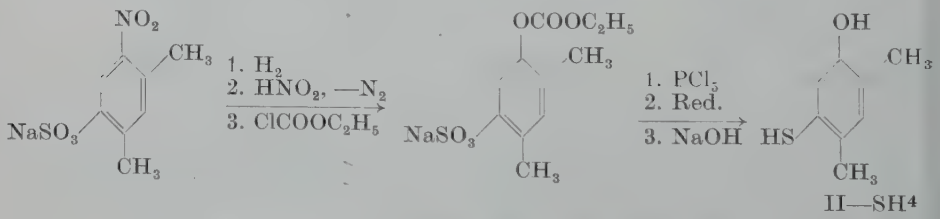
* Summe = Summe der identifizierten Reaktionsprodukte in %
** Anm. 1. Außerdem wurden 7% VIII a erhalten.
2. Außerdem wurden 19% VIII b erhalten.

Die in Tab. 2 zusammengefaßten Ergebnisse der Addition von Natriumhydrogensulfid befriedigen in quantitativer Hinsicht nicht besonders, denn es wurden maximal 80% des komplexen Reaktionsgemisches als bekannte Verbindungen gefunden. Es ist bisher in keinem Fall eine 1,4-Addition in beachtlichem Ausmaß nachgewiesen worden. Nur beim 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat fanden sich Anzeichen für die Anwesenheit eines

1,4-Adduktes (< 1%). Man findet 1,3- und 1,5-Addition und in wechselndem Maße Reduktion. Als neuartige Reaktionsprodukte finden sich bei in 4-Stellung nicht substituierten Chinolacetaten alkylsubstituierte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfide. Ihre Bildung ist leicht zu erklären: Das durch eine 1,5-Addition primär gebildete 4-Hydroxythiophenol reagiert mit noch nicht mit NaSH umgesetztem Chinolacetat zu dem Diphenylsulfid. Die in der Tabelle als II—SH[3] beschriebene Verbindung $C_8H_{10}OS$ wollte schon *Katscher*[2] auf einem anderen Weg erhalten haben. Wir haben die Konstitution der von uns erhaltenen Verbindung II—SH[3] $C_8H_{10}OS$ durch das IR-Spektrum, das die o-Stellung der HS- zur HO-Gruppe beweist, und durch eine eindeutige Vergleichssynthese des O,S-Dimethyläthers, die folgend verläuft, sichergestellt:*



Bei der von *Katscher* erhaltenen Verbindung handelt es sich um die Substanz II-SH[4], wie durch eine neue Synthese erhärtet wurde.



II—SH[4]

Bei den Versuchen, H_2S anzulagern, arbeiteten wir mit flüssigem H_2S, der ohne einen basischen Katalysator überhaupt nicht reagierte.

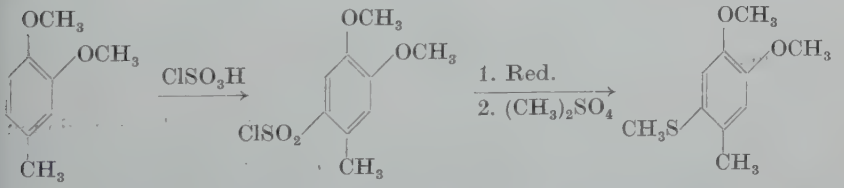
[2] *E. Katscher* und *H. Lehr*, Mh. Chem. **64**, 236 (1934).

* Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen gelangte eine Arbeit von *E. B. Hotteling, R. J. Windgassen, E. P. Previc* und *M. B. Neuworth*, J. Org. Chem. **24**, 1598 (1959) zu unserer Kenntnis, in der Synthesen der Verbindungen I—SH[5] und II—SH[3] beschrieben sind. Die dort genannten Eigenschaften dieser Substanzen stimmen mit unseren Daten überein. Die Autoren stellten ebenfalls fest, daß der von *Katscher* erhaltenen Verbindung nicht die bisher angenommene Struktur zukommt.

Es ist Zusatz von wenig Triäthylamin notwendig, aber auch dann war wegen der tiefen Temperatur, bei der gearbeitet wurde, die verwendete Reaktionszeit von einigen Tagen zu kurz und die Umsetzung unvollständig. So war die Aufarbeitung durch nicht umgesetztes Chinolacetat erschwert und wir können diese Versuche nur als grob orientierende betrachten.

Es konnten aus 2-Methyl-o-chinolacetat neben dem durch Reduktion entstandenen o-Kresol auch die Hydroxythiophenole I—SH[3], I—SH[4] und I—SH[5], als Produkte der 1.3-, 1.4-, und 1.5-Addition, und das Diphenylsulfidderivat VIII a nachgewiesen werden.

Eine interessante Verbindung wurde aus 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat und H_2S erhalten. Hier entsteht in 40proz. Ausbeute eine weiße Verbindung $C_{20}H_{26}O_6S$ vom Schmp. 165—170° (Zers.). Es kommen also in dieser Verbindung 2 Chinolacetatmoleküle ($2 \cdot C_{10}H_{12}O_3$) auf ein S-Atom und wir diskutieren als wahrscheinlichste Formel XI. Das IR-Spektrum zeigt eine nicht konjugierte CO-Gruppe, eine OAc-Gruppe und eine C=C Bindung. Der Ort der Verknüpfung der beiden Ringe durch das S-Atom wurde nicht bestimmt. Die Verbindung verdient eine weitere Untersuchung, weil bei ihrer Entstehung keine Aromatisierung eingetreten ist. Einige orientierende Versuche wurden auch mit dem 4-Methyl-o-benzochinondiacetat (IX) durchgeführt. Diese Verbindung wurde bisher noch nicht mit Thiolen umgesetzt. Bei der Einwirkung von Methanthiol in Methanol mit Natriummethylat erhielten wir ein Substanzgemisch, das der Trennung durch Destillation nicht zugänglich war. Wir haben es daher als Rohprodukt methyliert und konnten so in 44proz. Ausbeute das bisher unbekannte 4-Methyl-5-methylmercaptoveratrol Xb erhalten, das durch die folgende Synthese dargestellt wurde und sich mit obiger Verbindung als identisch erwies.



Xb läßt sich auch mit H_2O_2 zum Sulfon Xc oxydieren, das seinerseits auch direkt aus dem Chinolacetat und Methansulfinsäure durch nachträgliche Methylierung dargestellt wurde.

Die o-Chinolacetate addieren Methansulfinsäure in 1,4-Stellung und liefern in ausgezeichneten Ausbeuten (ca. 90%, Tab. 3) die entsprechenden Sulfone. Es sind also die Ergebnisse die gleichen wie mit der in der ersten Arbeit[1] beschriebenen Benzolsulfinsäure. Das 2,5-Dimethyl-o-benzochinolacetat liefert in wesentlich geringerer Ausbeute (16%) das

Sulfon III—CH_3SO_2[5] als Produkt einer 1,5-Addition. Es ist also die Ausbeute an dem Sulfon wesentlich geringer als beim Umsatz des gleichen Chinolacetats mit Benzolsulfinsäure (57%).

Tabelle 3. Umsetzung von o-Benzochinolacetaten mit Methansulfinsäure

Chinolacetat	Art der Addition	Ausb., %	Formelbezeichnung der erhaltenen Verbindung
I	1,4	91	I—CH_3SO_2[4]
II	1,4	94	II—CH_3SO_2[4]
III	1,5	16	III—CH_3SO_2[5]
IV	1,4	88	IV—CH_3SO_2[4]
V	1,4	90	V—CH_3SO_2[4]

Hier ist auch der Ort, kurz auf unsere Versuche der Einwirkung von Thiolen auf das 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat einzugehen. In der ersten Arbeit[1] wurde aus dieser Verbindung und Thiophenol in 50proz. Ausbeute das Produkt der 1,5-Addition erhalten. Umso auffallender waren unsere Befunde, als wir mit Methanthiol umsetzten. Wir haben nämlich kein einfaches 1,3- oder 1,5-Additionsprodukt (auch unter Anwendung der Gaschromatographie) mit Sicherheit nachweisen können, sondern als einziges sicher einheitliches Produkt bei Verwendung von Triäthylamin als Base eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_3S_2$ in einer Ausbeute von 42% d. Th. Sie enthält noch eine Acetylgruppe, die Analyse weist auf den Eintritt von 2 Mol Methanthiol hin. Aus dem IR-Spektrum folgt, daß weder eine OH-Gruppe noch eine C=C-Bindung vorhanden ist. Hingegen ist sicher eine O-Acetylgruppe und möglicherweise eine C=O-Gruppe vorhanden. Es ist also die Konstitutionsformel XII zu diskutieren; wenn sie zutrifft, wäre hier zum ersten Mal ein einfaches Diadditionsprodukt ohne Aromatisierung gefunden. Von den möglichen Stellungen der CH_3S-Gruppen ziehen wir die an den C-Atomen 4 und 6 vor.

Es sei noch darauf verwiesen, daß wir für alle Verbindungen, denen eine endgültige Konstitutionsformel zuerteilt wurde, entweder eine Zweitsynthese durchgeführt haben, über die im experimentellen Teil das Nötige mitgeteilt wird, oder die Identität mit bereits bekannten Verbindungen festgestellt haben. Nur bei den Reaktionsprodukten, die aus den Chinolacetaten V, VI und VII mit Thiophenol, bzw. Benzolsulfinsäure entstanden, nahmen wir ohne weiteren Beweis an, daß es sich um die in Analogie zu den anderen Chinolacetaten zu erwartenden Verbindungen handelt. Das Gleiche gilt für die Additionsprodukte an das Chinolacetat IV, bei dem wir keine Umlagerung annahmen.

Im Zusammenhang mit der aus Tab. 1 hervorgehenden und auf

S. 61 diskutierten Abhängigkeit der Additionsstelle des Methanthiols haben wir auch die Einwirkung von Thiophenol auf o-Benzochinolacetate mit Natriummethylat als Base geprüft.

Tabelle 4. Umsetzung von o-Benzochinolacetaten mit Thiophenol

Chinolacetat	Lösungsmittel und Base	Art der Addition und Ausbeute in % Formelbezeichnung der erhaltenen Verbindung 1,3	1,4	1,5	Red. prod.*	Anm.**
I	CH_3OH	—	—	0,8	—	1
	CH_3ONa	—	I—$C_6H_5SO_2$[4]	I—$C_6H_5SO_2$[5]		
II	CH_3OH	—	12	—	30	2
	CH_3ONa	II—$C_6H_5SO_2$[3]	II—$C_6H_5SO_2$[4]	—		
IV	CH_3OH	—	6	—	25	
	CH_3ONa	—	IV—$C_6H_5SO_2$[4]	—		
V	CH_3OH	—	—	—	2	3
	CH_3ONa	—	V—$C_6H_5SO_2$[4]	V—$C_6H_5SO_2$[5]		
	CH_2Cl_2	—	—	62	19	
	$(C_2H_5)_3N$	—	—	V—$C_6H_5SO_2$[5]		
VI	$CHCl_3$	—	—	51		4
	$(C_2H_5)_3N$	—	—	VI—$C_6H_5SO_2$[5]		

* Red. prod. = Reduktionsprodukt

** Anm. 1. Es wurde noch ein vermutliches Gemisch von I—$C_6H_6SO_2$[4] und I—$C_6H_5SO_2$[5] in 1proz. Ausbeute erhalten.
2. Wir erhielten ferner noch 5% eines Gemisches von II—$C_6H_5SO_2$[3] und II—$C_6H_5SO_2$[4].
3. Es wurden 3% eines Gemisches von V—$C_6H_5SO_2$[4] und V—$C_6H_5SO_2$[5] erhalten.
4. Das Reduktionsprodukt wurde nicht gesucht.

Wir haben dabei eine Enttäuschung erfahren. Zwar gelang es uns, beim 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl- und 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat die jeweiligen 1,4-Additionsprodukte als Sulfone eindeutig nachzuweisen und in zwei Fällen auch rein zu isolieren, womit unsere Erwartung, daß auch das Thiophenol unter diesen Bedingungen die mit Triäthylamin nicht beobachtete 1,4-Addition geben kann, bestätigt wurde, doch waren die Ausbeuten an Additionsprodukt teilweise äußerst gering. Wir konnten ferner noch das Produkt der 1,3-Addition (beim Chinolacetat II) und die Produkte der 1,5-Addition (bei den Chinolacetaten I und V) in geringer Menge nachweisen. Größere Mengen von durch Reduktion entstandenen Phenolen (max. 30%) fanden wir nur bei den Chinolacetaten II und IV. Als Hauptprodukte bei obigen Versuchen erhielten wir zähe, schwerflüchtige Öle, die bei der Oxydation mit Perhydrol nur wenig Sulfon ergaben. Die Hauptmenge ging in durch Wasser aus dem Reaktionsgemisch nicht mehr ausfällbare Verbindungen über. Wir vermuten, daß die erwähnten Öle durch alkalische Spaltung der Chinolacetate gebildete Produkte[3] als Hauptmenge enthielten. Auf eine

[3] *A. Siegel, F. Wessely, P. Stockhammer, F. Antony* und *P. Klezl*, Tetrahedron **4**, 49 (1958).

nähere Untersuchung dieser Produkte und auf eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der aus den Chinolacetaten I, II und V erhaltenen Sulfongemische verzichteten wir wegen der Bedeutungslosigkeit dieser Umsetzungen in präparativer Hinsicht.

Daß mit Triäthylamin als Base die Ausbeuten der 1,5-Addition von Thiophenol sehr gut sind, wurde von uns auch bei den Chinolacetaten V und VI neuerlich bestätigt. Wir setzten ferner noch zwei p-Mercaptophenole mit den entsprechenden Chinolacetaten um. Aus I und der Verbindung I—SH[5] erhielten wir mit Triäthylamin als Base nach Oxydation des Additionsproduktes die Verbindung VIII a, aus V und V—SH[5] auf gleiche Weise die Verbindung VIII b.

Im Zusammenhang mit den unbefriedigenden Ergebnissen der durch Natriummethoxyd katalysierten Addition von Thiophenol haben wir Benzylmercaptan mit der gleichen Base an das Chinolacetat IV angelagert. Während wir bei dieser Reaktion 45% an IV—$C_6H_5CH_2S$[4] erhielten, war die Ausbeute an Reduktionsprodukt nur 8%. Wenn die gute Ausbeute der 1,4-Addition von Benzylmercaptan, was sehr wahrscheinlich ist, auch bei anderen Chinolacetaten auftritt, eröffnet sich damit ein Weg, zu m-Mercaptophenolen durch Abspaltung des Benzylrestes, z. B. mit Na in flüssigem NH_3[4], zu kommen.

Die Chinolacetate V, VI und VII setzten wir noch mit Benzolsulfinsäure um. Aus V und VI erhielten wir erwartungsgemäß in glatter Reaktion die 1,4-Additionsprodukte, während das in 5-Stellung durch einen Phenylrest substituierte Chinolacetat VII in 30% Ausbeute durch eine 1,5-Addition die Verbindung VII—$C_6H_5SO_2$[5] lieferte.

Tabelle 5. Umsetzung von o-Benzochinolacetaten mit Benzolsulfinsäure

Chinolacetat	Art der Addition	Ausb., %	Formelbezeichnung der erhaltenen Verbindung
V	1,4	68	V—$C_6H_5SO_2$[4]
VI	1,4	79	VI—$C_6H_5SO_2$[4]
VII	1,5	30	VII—$C_6H_5SO_2$[5]

Auch in dieser Arbeit müssen wir uns auf die Mitteilung des experimentellen Materials beschränken. Es ist noch in qualitativer und quantitativer Hinsicht ergänzungsbedürftig, ehe ein Versuch einer mechanistischen Erklärung der verschiedenen Additionsweisen gemacht werden kann. Das experimentelle Material berechtigt aber schon jetzt zur Aussage, daß die hier beschriebenen Additionsreaktionen nicht durch Grenzstrukturen beschrieben werden können, wie sie mit Erfolg bei Additionsreaktionen acyclischer α,β-ungesättigter Ketone verwendet werden können.

[4] Organic React. VII, 280 (1953).

Experimenteller Teil*

Allgemeine Arbeitsmethoden

1. Methylierungen

Methylierungen wurden auf die übliche Weise mit überschüssigem Dimethylsulfat und wäßriger NaOH bei Zimmertemp. durchgeführt. Feste Reaktionsprodukte wurden durch Filtration, flüssige durch Ausäthern aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt.

2. Oxydationen

Der entsprechende Thioäther wurde in wenig Eisessig gelöst und ca. das eineinhalbfache der berechneten Menge 30proz. H_2O_2 zugefügt. Wenn dabei der Thioäther wieder ausfiel, setzten wir solange tropfenweise weiter Eisessig zu, bis eine klare Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde dann über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen und schließlich noch 30 Min. am Wasserbad erwärmt. Die Reaktionsprodukte wurden mit Wasser ausgefällt. Niederschmelzende Sulfone oder Sulfongemische, die dabei gelegentlich als Öl ausfallen, wurden durch Ausschütteln mit Methylenchlorid aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, die organische Phase mit gesätt. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Im Fall von Sulfonen mit freier OH-Gruppe wurde der Rückstand durch Verreiben mit Äther, in dem sie schwer löslich sind, zur Kristallisation gebracht und die Sulfone abgesaugt. Sulfone ohne freie OH-Gruppe wurden durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Sdp. 160—180°/0,3 Torr). Nach der Destillation konnten auch hartnäckig ölige Sulfongemische durch Anreiben zur Kristallisation gebracht werden.

Wenn das Reaktionsprodukt aus dem Oxydationsgemisch kristallin anfiel, wurde es nach mehrstdg. Stehen im Kühlschrank abgesaugt und mit verd. Essigsäure peroxydfrei gewaschen.

3. Destillationen

Destillationen wurden im allgemeinen im Kugelrohr durchgeführt, nur in wenigen Fällen wurde ein *Widmer*-Kölbchen verwendet. Wenn nicht anders erwähnt, verstehen sich die in dieser Arbeit angegebenen Temperaturen als jene des verwendeten Luftbades.

4. Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mittels eines Apparates nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

5. Ausbeutebestimmungen

Bei den Umsetzungen von o-Benzochinolacetaten mit Methanthiol, NaHS und H_2S erhielten wir in vielen Fällen Gemische von Isomeren, die mit den üblichen Methoden kaum quantitativ zu trennen wären. Wir nahmen in diesen Fällen von einer Trennung Abstand und ermittelten die in den Tab. enthaltenen Zahlen aus anderen Daten. Die in den Tab. zu findenden Werte bedeuten somit nicht in allen Fällen, daß wir die betreffende Verbindung in dieser Ausbeute rein isolieren konnten.

* Um eine übergroße Länge dieses Teils zu vermeiden, verzichteten wir fast überall, insbesonders bei der Bestimmung von Isomerengemischzusammensetzungen, auf detaillierte Angaben. Solche sind aus der Dissertation von *J. Swoboda*, Univ. Wien 1960, ersichtlich.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der Gemische wurde nach Möglichkeit durch quantitative Auswertung von Gas-Chromatogrammen, und zwar durch Ausmessung der Flächen unter den einzelnen Spitzen, durchgeführt. Das Verhältnis der Flächen wurde jenem der Gewichtsmengen der einzelnen Komponenten gleichgesetzt. Die Summe der Flächen wurde, wie das durch Auswiegen bestimmte Gesamtgewicht des Gemisches als 100 angenommen.

Die Gemische von 1,4- und 1,5-Additionsprodukt an die Chinolacetate I und V konnten wegen der sehr ähnlichen Konstitution im Gas-Chromatographen nicht aufgetrennt werden. In diesen Fällen stellten wir daraus Sulfongemische her und bestimmten deren Zusammensetzung mit Hilfe des betreffenden Schmelzdiagramms.

Wenn zur Ermittlung der Zusammensetzung eines Gemisches seine Umwandlung durch chemische Reaktionen — Methylierung und (oder) Oxydation — in ein Gemisch von Folgeprodukten notwendig war, so errechneten wir aus dessen experimentell bestimmter Zusammensetzung und der bekannten Menge des Gemisches der primären Reaktionsprodukte die Ausbeuten der einzelnen Komponenten. Wir trachteten eine wesentliche Änderung im Molverhältnis der verschiedenen Bestandteile im Verlaufe der Operationen möglichst zu verhindern und nahmen daher bei der Rechnung an, daß keine solche eingetreten sei.

Den durchschnittlichen Fehler der so gewonnenen Zahlen schätzen wir auf $\pm$ 1/10 des Wertes, bei 20% also $\pm$ 2%. In den Fällen, bei denen eine kleine Menge einer Komponente in einer großen Menge einer zweiten mit Hilfe des Schmelzdiagramms bestimmt wurde, dürfte der Fehler im Wert für die Nebenmenge etwas größer sein als vorhin angegeben, da die Isolierung des Sulfongemisches aus der Reaktionslösung wegen gleicher Löslichkeiten unvermeidlich mit einer gewissen Anreicherung der in größerer Menge vorhandenen Komponente verbunden ist.

Die von uns so gewonnenen Zahlen dürften, zumindest als Verhältniswerte, beim Studium der Einflüsse der Base und des Lösungsmittels ein durchaus zutreffendes Bild liefern. Genauere Daten ließen sich zweifellos mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode gewinnen.

6. Identifizierung von Verbindungen

Diese wurde nach Möglichkeit durch Mischschmelzpunkt (durch die Abkürzung MFp. bezeichnet) durchgeführt. Die Zuordnung der einzelnen Zacken im Gas-Chromatogramm zu bestimmten Verbindungen erfolgte in jedem Fall durch Vergleich mit dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Gas-Chromatogramm des betreffenden Reinstoffes. In einigen Fällen standen als Vergleichssubstanzen nur die Methylmercaptoanisole, aber nicht die entsprechenden Methylmercaptophenole zur Verfügung. Dann wurde die Identifizierung im Gas-Chromatogramm des Gemisches der Methyläther der Reaktionsprodukte durchgeführt.

7. Gas-Chromatogramme

Die Versuche wurden mit einem VPC-Apparat der Fa. Griffin & George, London, (Modell Mk II) ausgeführt. Es wurden Säulen von 8 mm Innendurchmesser und 182 cm Länge verwendet, die mit auf Celit (15 g) aufgetragenem Hochvakuumöl F (4,5 g) (Fa. Leybold, Köln) als stationäre Phase beschickt waren. Als Trägergas diente Stickstoff. Bei der verwendeten Arbeitstemperatur von 198° betrug die Elutionszeit auch für die am schwersten flüchtigen Methylmercaptophenole maximal 30 Min.

8. Schmelzdiagramme

Diese wurden auf die übliche Art[5] mit Gemischen der Reinstoffe mit Hilfe eines *Kofler*-Mikroschmelzpunktsapparates ermittelt. Abb. 1 zeigt das Schmelzdiagramm des Systems 2-Methyl-4-methylsulfonylanisol/2-Methyl-5-methylsulfonylanisol; Abb. 2 das des Systems 2,6-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol (V—CH_3SO_2[5])/2,6-Dimethyl-5-methylsulfonylphenol (V—CH_3SO_2[4]).

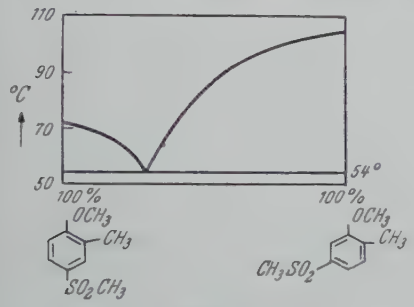


Abb. 1

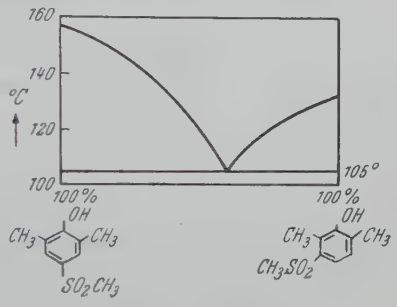


Abb. 2

Abb. 1. Schmelzdiagramm 2-Methyl-4-methylsulfonylanisol/2-Methyl-5-methylsulfonylanisol
Abb. 2. Schmelzdiagramm 2,6-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol/2,6-Dimethyl-5-methylsulfonylphenol

9. Analysen

Bei allen von uns neu beschriebenen Substanzen führte Hr. Doz. Dr. *G. Kainz* die Elementaranalyse durch. Die gefundenen Werte stimmten bei allen Verbindungen mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenze überein. Wir sehen, um Platz zu sparen, von einer Wiedergabe ab.

Umsetzungen von o-Benzochinolacetaten mit Methanthiol

Arbeitsmethodik

1. Mit *Natriummethylat* als Base. Das Chinolacetat lösten wir bei Zimmertemp. in der gerade notwendigen Menge absol. Methanol und ließen diese Lösung, ebenfalls bei Raumtemp. in eine Lösung (ca. 15 ml pro Gramm Chinolacetat) von Methylmercaptan in methanol. Natriummethylat (Gehalt 0,5 g Methanthiol, 0,53 g Na in 10 ml), die nach Organic Synth.[6] dargestellt worden war, unter Rühren im Verlaufe einer Stunde eintropfen. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. stehen gelassen, dann in das dreifache Volumen Wasser gegossen, mit HCl angesäuert, das ausfallende Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert. Die Zusammensetzung des Destillates wurde gas-chromatographisch ermittelt. Die Abtrennung der Produkte der Reduktion und der 1,3-Addition von denen der 1,4- und 1,5-Addition gelingt durch fraktionierte Destillation. Die 1,3-Additionsprodukte, bei denen die OH-Gruppe o-ständig zur CH_3S-Gruppe ist, sind chelatisiert und daher leichter flüchtig als die entsprechenden 1,4- und 1,5-Additionsprodukte. Ganz analoge Verhältnisse liegen auch bei den durch Umsetzung von Chinolacetaten mit H_2S und NaHS erhaltenen Isomerengemischen vor. Auch hier

[5] *L.* und *A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck (1954).

[6] Organic Synth. Coll. Vol. II, 345 (1943).

sind die 1,3-Additionsprodukte leichter flüchtig als jene der 1,4- und 1,5-Addition und können durch Destillation abgetrennt werden.

Bei der Umsetzung mit Methanthiol gehen die durch Reduktion entstandenen Phenole und die durch 1,3-Addition gebildeten Verbindungen im Kugelrohr bei 10 Torr bis ca. 135° über, während die Gemische von 1,4- und 1,5-Additionsprodukt bei ca. 135—160° überdestilliert werden konnten.

2. Mit *Triätylamin* als Base. Das Chinolacetat wurde in der bei Zimmertemp. gerade notwendigen Menge Lösungsmittel gelöst, das Methanthiol (2—4 Mol pro Mol Chinolacetat) und die Base (0,05—0,1 ml pro Gramm Chinolacetat) zugegeben und das Reaktionsgemisch mehrere Tage in einem Bombenrohr stehen gelassen. Dann wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Methanthiol abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verd. HCl und mit gesätt. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und schließlich wie unter 1. beschrieben weiter aufgearbeitet.

3. Mit *Triphenylphosphin* (0,4 g pro Gramm I) als Base. Die Reaktion wurde wie bei den Umsetzungen mit Triäthylamin durchgeführt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methanthiols verbliebene Rückstand wurde in verd. NaOH aufgenommen und das ungelöst gebliebene Triphenylphosphin durch Ausschütteln mit Methylenchlorid entfernt. Die in der alkalisch-wässrigen Phase enthaltenen Reaktionsprodukte wurden dann wie bei den Versuchen mit Triäthylamin weiter verarbeitet.

*Isolierung und Eigenschaften einzelner Verbindungen**

I—CH_3SO_2[5]: Aus einem Gemisch von I—CH_3S[4] (15%) und I—CH_3S[5] (85%) erhielten wir nach Oxydation und Umlösen des Oxydationsproduktes aus verd. Essigsäure die Verbindung I—CH_3SO_2[5] mit Schmp. 126—127°.

Durch Methylierung von I—CH_3SO_2[5] wurde dessen Methyläther (MFp) erhalten.

II—CH_3S[4]: Durch Umlösen des durch Destillation erhaltenen Rohproduktes aus Petroläther erhielten wir II—CH_3S[4] als weiße, watteartige Kristalle vom Schmp. 51—52°.

II—CH_3SO_2[4]: Aus II—CH_3S[4] durch Oxydation. Schmp. 139 –140° (aus verd. Essigsäure).

Methyläther von II—CH_3S[4]: Durch Methylierung aus II—CH_3S[4]. Schmp. 50—51° (aus Petroläther).

Methyläther von II—CH_3SO_2[4]: Durch Oxydation aus dem Methyläther von II—CH_3S[4]. Schmp. 122—124° (aus verd. Essigsäure).

Verbindung XII. Aus der bei der Aufarbeitung erhaltenen äther. Lösung des Reaktionsprodukts fielen beim Stehen weiße Kristalle aus, die nach längerem Stehen in der Kälte abgesaugt wurden. Ausb. 42% d. Th. Schmp. 127—128° (aus Methanol). Das IR-Spektrum von XII zeigte Banden bei 1755 (in CCl_4), 1237 und 1089 cm^{-1}, die eine O-Acetylgruppe beweisen. Es ist weder eine OH-Gruppe, noch eine C=C-Doppelbindung nachweisbar.

IV—CH_3S[4]: Durch Umlösen eines bei der Destillation erhaltenen Rohproduktes aus Petroläther. Schmp. 58—59°.

* Wir befassen uns hier und in der Folge nur mit den Verbindungen, die unseres Wissens bisher nicht beschrieben wurden.

Methyläther von IV—CH_3S[4]: Durch Methylierung von IV—CH_3S[4] als farbloses Öl. Sdp.$_{10}$ 130—150°.

IV—CH_3SO_2[4]: Durch Oxydation aus IV—CH_3S[4]. Feine weiße Nadeln vom Schmp. 154—155°.

Umsetzung von o-Benzochinolacetaten mit NaHS

Arbeitsmethodik

Das in wenig absol. Methanol gelöste Chinolacetat wurde zu einer 20proz. Lösung von NaHS[7] in absol. Methanol bei Zimmertemp. unter Rühren im Verlaufe einer Stunde zugetropft. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stde. stehen gelassen, in das dreifache Volumen Wasser gegossen, angesäuert, erschöpfend ausgeäthert und aus dem nach Abdampfen des Äthers verbliebenen Rückstand die bis 150°/0,3 Torr flüchtigen Anteile durch Destillation abgetrennt. Bei Chinolacetaten mit freier 4-Stellung wurden größere Mengen an Destillationsrückstand erhalten, aus denen nach Oxydation die entsprechenden 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfone isoliert wurden. Das Destillat wurde in wenig Methanol gelöst und die darin enthaltenen Mercaptane mit 5proz. wäßriger $HgCl_2$-Lösung gefällt. Aus dem Filtrat der Mercaptidfällung gewannen wir durch geeignete Aufarbeitung das durch Reduktion entstandene entsprechende Phenol.

Der Mercaptidniederschlag wurde mit einem zweiphasigen Gemisch von Äther und konz. HCl zersetzt. Aus der äther. Phase erhielten wir nach Destillation (60—100°/0,3 Torr) die Mercaptane.

Nur beim Chinolacetat IV konnte eine Spur einer 1,4-Addition (als Methyläther von IV—CH_3S[4] im Gas-Chromatogramm der methylierten Reaktionsprodukte) nachgewiesen werden. Bei dem Chinolacetat I konnte aus der Fraktion, die das 1,5- und eventuell vorhandenes 1,4-Additionsprodukt enthalten sollte, nach entsprechenden Umsetzungen nur reiner Methyläther von I—CH_3SO_2[5] erhalten werden. Im Gas-Chromatogramm der Methyläther der aus dem Chinolacetat II erhaltenen Reaktionsprodukte konnte der Methyläther von II—CH_3S[4] nicht nachgewiesen werden. Aus dem Chinolacetat V erhielten wir nur die bereits von *P. Karrer* und *P. Laiser*[8] beschriebene Verbindung V—SH[5].

II—SH[3]: Aus dem über die Hg-Verbindung isolierten Rohprodukt durch Umlösen aus Petroläther. Schmp. 38—40°. Die Verbindung II—SH[3] war mit dem von *Katscher*[2] mit gleicher Formel beschriebenen Produkt nicht identisch. Durch das IR-Spektrum konnte eindeutig bewiesen werden, daß in der von uns erhaltenen Verbindung die OH-Gruppe o-ständig zur SH-Gruppe ist (intramolekular assoziierte OH), während dies bei der von *Katscher* beschriebenen Substanz nicht der Fall ist.

Die Verbindung II—SH[3] gab bei Methylierung den Methyläther von II—CH_3S[3] mit Schmp. 45—46° (MFp.).

Umsetzung von o-Benzochinolacetaten mit H_2S

In einem *Kipp*schen Apparat entwickelter H_2S wurde nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit $CaCl_2$ in einem mit Trockeneis gekühlten Gefäß kondensiert. Pro Gramm Chinolacetat verwendeten wir ungefähr 10 ml flüssigen H_2S. Das in möglichst wenig Lösungsmittel gelöste Chinolacetat

[7] *A. Rule*, J. Chem. Soc. [London] **99**, 558 (1911).
[8] *P. Karrer* und *P. Laiser*, Helv. Chim. Acta **27**, 678 (1944).

wurde dann unter Schütteln eingetropft und schließlich noch Triäthylamin (1 Tropfen pro Gramm Chinolacetat) zugegeben. Bei einem Versuch, I (in CH_2Cl_2 gelöst) ohne Zusatz von Triäthylamin mit H_2S umzusetzen, trat keine Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch die unten angegebene Zeit unter laufender Kühlung mit Trockeneis stehen gelassen. Dann wurde der H_2S abgedampft und aus dem Rückstand die bis 150°/0,3 Torr flüchtigen Anteile abdestilliert. Da wir beim Versuch a_1 kein Mercaptophenol fanden, aber nach Oxydation aus dem Reaktionsgemisch größere Mengen VIIIa isolieren konnten, dessen Vorstufe, der entsprechende Diphenylthioäther, möglicherweise im Verlaufe der Aufarbeitung aus nicht umgesetztem Chinolacetat und dem primär gebildeten Mercaptophenol entstand, versetzten wir bei den Versuchen a_2 und a_3 das Reaktionsgemisch noch in der Kälte mit Zn und Säure, um noch nicht umgesetztes Chinolacetat zum entsprechenden Phenol zu reduzieren.

Aus den bei der Destillation erhaltenen leichtflüchtigen Reaktionsprodukten wurden die Mercaptophenole über die Hg-Verbindung isoliert, das leichterflüchtige 1,3-Additionsprodukt durch Destillation abgetrennt und durch Gas-Chromatographie der durch Methylierung erhaltenen O,S-Dimethyläther die Ausbeute bestimmt. Die Ermittlung des Verhältnisses von 1,4- zu 1,5-Additionsprodukt erfolgte wieder aus dem Schmelzdiagramm des durch Oxydation erhaltenen Sulfongemisches.

Das Filtrat der Hg-Fällung ergab nach geeigneter Aufarbeitung das Reduktionsprodukt. Aus dem unter den oben genannten Bedingungen nicht flüchtigen Teil des Reaktionsproduktes wurde durch Oxydation VIIIa erhalten.

a) *2-Methyl-o-benzochinolacetat (I)*

Vers. a_1: Reaktionsdauer 2 Tage, Lösungsmittel: CH_2Cl_2.
Erhalten: 16% d. Th. o-Kresol, 36% d. Th. VIIIa.

Vers. a_2: Reaktionsdauer 10 Tage, Lösungsmittel: CH_2Cl_2.
Erhalten: 46% d. Th. o-Kresol, 2% d. Th. I—SH^3, 3% d. Th. I—SH^4, 10% d. Th. I—SH^5, 2% d. Th. VIIIa.

Vers. a_3: Reaktionsdauer 8 Tage, Lösungsmittel: absol. CH_3OH.
Erhalten: 54% d. Th. o-Kresol, 0,4% d. Th. I—SH^3, 6% d. Th. I—SH^4, 5% d. Th. I—SH^5, 4% d. Th. VIIIa.

b) *2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat (II)*

Reaktionsdauer 2,5 Tage, Lösungsmittel CH_2Cl_2. Aus dem nach Abdampfen des H_2S verbleibenden öligen Rückstand fielen weiße Kristalle aus. Der Rückstand wurde in Äthanol aufgenommen, die Kristalle abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Es wurden so 40% d. Th. XI vom Schmp. 155—165° (Zers.) erhalten. Nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol erhielten wir daraus ein Präparat mit Schmp. 165—170° (Zers.).

Aus dem Filtrat von XI konnte durch geeignete Aufarbeitung 38% d. Th. 2,4-Dimethylphenol isoliert werden.

Einwirkung von Methansulfinsäure auf o-Benzochinolacetate

Pro 1 g umzusetzendes Chinolacetat reduzierten wir 3—4 g Methansulfochlorid analog zu der Vorschrift für die Darstellung des äthansulfinsauren Natriums[9]. Die erhaltene sirupöse Lösung des methansulfinsauren

[9] *Houben-Weyl-Müller*, Meth. organ. Chem., Stuttgart 1955, IX, 292; FIAT Final Rep. 1313 I, 357 (1948).

Natriums säuerten wir mit 5proz. methanol. HCl unter Eiskühlung vorsichtig bis zur schwach kongosauren Reaktion an, dann wurde das ausgefallene Natriumchlorid abgesaugt, mit Methanol gewaschen und das Filtrat mit der Lösung des Chinolacetats in möglichst wenig Methanol vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage stehen gelassen, dann 30 Min. erwärmt und schließlich das Lösungsmittel abdestilliert. Der meist ölige Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, durch Kratzen zur Kristallisation gebracht, einige Zeit in der Kälte stehen gelassen und dann abgesaugt. Nur bei der Umsetzung des Chinolacetats III mit Methansulfinsäure konnte das nach dem Abdampfen des Methanols zurückbleibende Öl durch Verreiben mit Wasser nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wurde daher in CH_2Cl_2 aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Äther verrieben. Es fielen weiße Kristalle aus, die sich als III—CH_3SO_2[5] erwiesen.
I—CH_3SO_2[4] Schmp. 116—117° (aus verd. Essigsäure)
V—CH_3SO_2[4] Schmp. 131—132° (aus wäßr. Methanol).

Umsetzungen mit 4-Methyl-o-benzochinondiacetat (IX)

1. Mit *Methanol* in Gegenwart von Natriummethylat

2 g IX wurden mit 30 ml Methanthiollösung, wie bei den Reaktionen von o-Benzochinolacetaten mit dem gleichen Reagens beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Das ölige Reaktionsprodukt, das noch etwas Acetyl enthielt, wurde in der Kälte methyliert, das Reaktionsgemisch mit überschüssiger NaOH 15 Min. am Wasserbad erhitzt und dann nochmals Dimethylsulfat zugesetzt. Nach geeigneter Aufarbeitung und Destillation bei 150—170°/10 Torr erhielten wir die Verbindung Xb in 44proz. Ausb. Die aus Petroläther umgelöste Verbindung zeigte den Schmp. 58—59°. Durch Oxydation wurde aus Xb das Sulfon Xc in 90proz. Ausb. erhalten. Die aus verd. Essigsäure umgelöste Substanz zeigte den Schmp. 140—141°.

2. Mit *Methansulfinsäure*

Unter gleichen Bedingungen wie bei den o-Benzochinolacetaten erhielten wir bei dieser Reaktion nach Verseifung und Methylierung des Reaktionsproduktes aus 1,5 g IX, 1,12 g Xc (73% d. Th., bezogen auf Chinondiacetat) (MFp.).

Umsetzung von o-Benzochinolacetaten mit Thiophenol

Arbeitsmethodik

1. Mit *Natriummethylat* als Base

Es wurde aus Thiophenol (2 Mol pro Mol Chinolacetat) und der dem Thiophenol äquivalenten Menge $NaOCH_3$ eine ca. 20proz. Lösung von Natriumthiophenolat in absol. Methanol bereitet und damit das gleichfalls in absol. Methanol gelöste Chinolacetat wie bei den entsprechenden Umsetzungen der Chinolacetate mit Methanthiol zur Reaktion gebracht. Die Abtrennung des durch Oxydation gebildeten Diphenyldisulfids erfolgte durch Filtration der wäßrig alkalischen Lösung der Reaktionsprodukte, in der das Disulfid unlöslich ist. Das Filtrat davon wurde angesäuert und ausgeäthert. Von dem nach Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand wurden die bis 150°/10 Torr flüchtigen Anteile (Reduktionsprodukt und überschüssiges Thiophenol) abdestilliert und im Gas-Chromatographen untersucht. Das zurückgebliebene schwerflüchtige zähe Öl wurde oxydiert und die entstandenen Sulfone abgetrennt.

2. Mit *Triäthylamin* als Base

Es wurde im Wesentlichen nach der von *J. Kotlan* und *F. Wessely*[1] gegebenen Vorschrift für die Umsetzung des 2-Methyl-o-benzochinolacetats mit Thiophenol verfahren. Die Reaktionsprodukte wurden nach Oxydation als Sulfone isoliert.

V—$C_6H_5SO_2$[5] Schmp. 242—244,5° (aus Äthanol).

VI—$C_6H_5SO_2$[5] Schmp. 157—160°.

Methyläther von VI—$C_6H_5SO_2$[5]: Durch Methylierung von VI—$C_6H_5SO_2$[5]. Schmp. 65—66,5° (aus verd. Essigsäure).

Umsetzung von 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinolacetat mit Benzylmercaptan

Die Reaktion wurde in Gegenwart von $NaOCH_3$ analog den Umsetzungen von o-Chinolacetaten mit Thiophenol in Gegenwart der gleichen Base durchgeführt.

Erhalten: 8% d. Th. Mesitol, 45% d. Th. IV—$C_6H_5CH_2S$[4] durch Umlösen des von 160—200°/0,3 Torr siedenden Rohprodukts aus Petroläther. Schmp. 70—71°.

Durch Oxydation von IV—$C_6H_5CH_2S$[4] erhielten wir die Verbindung IV—$C_6H_5CH_2SO_2$[4] mit Schmp. 158—159°.

Umsetzung von o-Benzochinolacetaten mit 4-Hydroxythiophenolen

Die Reaktionen wurden in Gegenwart von Triäthylamin analog den Umsetzungen von o-Chinolacetaten mit Thiophenol durchgeführt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde ohne weitere Reinigung zu den 4,4′-Dihydroxydiphenylsulfonen oxydiert.

a) Umsetzung von I mit I—SH[5]

Erhalten: 60% d. T. VIII a. Schmp. 274—276° (aus Eisessig). Durch Methylierung von VIII a erhielten wir dessen Dimethyläther, der sich als identisch (MFp.) mit einer von *Kolhatkar* und *Bokil*[10] beschriebenen Verbindung erwies.

b) Umsetzung von V mit V—SH[5]

Erhalten: 40% d. Th. VIII b mit Schmp. 303—306° (aus Eisessig).

Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf o-Benzochinolacetate

Die Umsetzungen und die Aufarbeitung erfolgte wie bei *J. Kotlan* und *F. Wessely*[1] angegeben.

V—$C_6H_5SO_2$[4] Schmp. 128—129° (aus verd. Essigsäure).

VI—$C_6H_5SO_2$[4] Schmp. 86—87° (aus verd. Essigsäure).

VII—$C_6H_5SO_2$[5] Schmp. 156—158° (aus verd. Essigsäure).

Vergleichssynthesen

A. Allgemeines

Die Darstellung von O-Carbäthoxy-phenol-sulfonsäurechloriden erfolgte aus den Dinatriumsalzen der entsprechenden Phenolsulfonsäuren analog der

[10] *G. B. Kolhatkar* und *K. V. Bokil*, J. Indian Chem. Soc. **7**, 843 (1930).

von *P. Karrer* und *P. Laiser*[8] für die Darstellung des O-Carbäthoxy-2,6-dimethylphenol-4-sulfonsäurechlorids gegebenen Vorschrift.

Von Phenoläthern abgeleitete Sulfonsäurechloride erhielten wir aus ersteren durch Umsetzung mit Chlorsulfonsäure analog zur Darstellung des 2-Methyl-anisol-4-sulfonsäurechlorids[10].

Die Reduktionen von Sulfonsäurechloriden, bzw. die der 2,4-Dimethyl-anisol-6-sulfinsäure führten wir nach der von *P. Karrer* und *P. Laiser*[8] beschriebenen Methode durch. Die Reinigung der Mercaptane erfolgte durch Destillation und darauf folgendes Umlösen aus Petroläther.

B. Einzelne Umsetzungen

I. Derivate des o-Kresols

1. *2-Methyl-4-methylsulfonyl-anisol* (Methyläther von I—CH_3SO_2[5]). Durch Oxydation von 2-Methyl-4-methylmercapto-anisol[11] in einer Ausb. von 76% d. Th. Nach Umlösen aus verd. Essigsäure schmolz die Substanz von 71—72°.

2. *2-Methyl-5-methylsulfonyl-anisol* (Methyläther von I—CH_3SO_2[4]). Durch Oxydation von 2-Methyl-5-methylmercaptoanisol[11] in 78% Ausb. Nach Umlösen aus verd. Essigsäure zeigte die Substanz den Schmp. 104 -105°.

3. *2-Methyl-4-mercaptophenol* (I—SH[5]).

a) O-Carbäthoxy-2-methylphenol-4-sulfonsaures Na. Aus dem Dinatriumsalz der 2-Methylphenol-4-sulfonsäure[12] in 69% Ausb. Zur Analyse wurde eine Probe aus Wasser umgelöst.

b) O-Carbäthoxy-2-methylphenol-4-sulfonsäurechlorid. Aus dem rohen O-carbäthoxy-2-methylphenol-4-sulfonsauren Na (Ausb. 91% d. Th.). Eine zweimal aus Petroläther umgelöste Probe zeigte den Schmp. 48—49°.

c) 2-Methyl-4-mercaptophenol (I—SH[5]). Aus dem rohen O-Carbäthoxy-2-methylphenol-4-sulfonsäurechlorid durch Reduktion und Verseifung. Nach Destillation bei 130—160°/10 Torr wurde das 2-Methyl-4-mercaptophenol in 80% Ausb. erhalten. Eine mehrmals aus Petroläther umgelöste Probe zeigte den Schmp. 41—42°.

II. Derivate des 2,4-Dimethylphenols

1. *2,4-Dimethyl-6-methylsulfonyl-anisol* (Methyläther von II—CH_3SO_2[3]).

a) 2,4-Dimethyl-6-mercaptoanisol (O-Methyläther von II —SH[3]). 2-Methoxy-3,5-dimethylanilin[1] wurde in schwefelsaurer Lösung diazotiert und das Diazoniumsalz nach der Vorschrift zur Darstellung der 2-Methylanisol-6-sulfinsäure[11] mit SO_2 zur 2,4-Dimethylanisol-6-sulfinsäure umgesetzt. Die nach entsprechender Aufarbeitung erhaltene Sulfinsäure wurde ohne weitere Reinigung zum 2,4-Dimethyl-6-mercaptoanisol reduziert. Dieses wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und dann durch Destillation im *Widmer*-Kölbchen gereinigt. Bei 100—102°/10 Torr erhielten wir die Verbindung als farbloses Öl in einer Ausb. von 44% d. Th., bezogen auf 2-Methoxy-3,5-dimethylanilin.

b) 2,4-Dimethyl-6-methylmercaptoanisol (Methyläther von II—CH_3S[3]). Durch Methylierung des 2,4-Dimethyl-6-mercaptoanisols erhielten wir nach

[11] *M. S. Shah, C. T. Bhatt* und *D. D. Kanga*, J. Chem. Soc. [London] 1375 (1933).

[12] *M. E. Hultquist R. P. Germann, J. S. Webb, W. B. Wright, Jr., B. Roth, J. M. Smith* und *Y. Subba-Row*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2564 (1951).

Destillation bei 120—150°/10 Torr den Methylthioäther in 91% Ausb. Nach Umlösen aus Petroläther schmolz das Präparat von 45—46°.

c) 2,4-Dimethyl-6-methylsulfonylanisol (Methyläther von II—CH_3SO_2[3]). Durch Oxydation des 2,4-Dimethyl-6-methylmercaptoanisols in einer Ausb. von 77% d. Th. Nach Umlösen aus verd. Essigsäure schmolz das Präparat von 55—56°.

2. *2,4-Dimethyl-5-mercaptophenol* (II—SH[4])

81 g 2,4-Dimethyl-5-nitrobenzolsulfonsaures Na wurden bei 60° C und 50 atm. H_2-Druck mit Raney-Ni zu 2,4-dimethyl-5-aminobenzolsulfonsaurem Na hydriert. Die nach Abfiltrieren des Katalysators erhaltene wäßrige Lösung des Salzes der Aminosulfonsäure wurde mit 40 g H_2SO_4 versetzt und unter Eiskühlung und Rühren nitrose Gase eingeleitet, bis die Lösung KJ-Stärkepapier blau färbte. Die Diazoniumverbindung wurde durch Eintragen in heiße verd. Schwefelsäure zersetzt. Nach beendeter N_2-Entwicklung neutralisierten wir das Gemisch mit $BaCO_3$ und trennten das ausgeschiedene $BaSO_4$, sowie das überschüssige $BaCO_3$ ab. Die auf ca. 200 ml eingeengte Lösung des entstandenen 2,4-dimethylphenol-5-sulfonsauren Na wurde mit 13 g NaOH und 35 g Chlorameisensäureäthylester zur O-Carbäthoxyverbindung umgesetzt. Da diese auch nach Einengen und Kühlen nicht ausfiel, dampften wir die Lösung zur Trockene ein und verrieben den Rückstand mit 100 g PCl_5. Nach Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eiswasser konnten wir 58 g einer braunen, amorphen Masse absaugen. Aus einem Teil davon konnten wir durch Auskochen mit Petroläther und Umlösen unter Zusatz von Tierkohle das O-Carbäthoxy-2,4-dimethylphenol-5-sulfonsäurechlorid als weiße Kristalle vom Schmp. 52,5—54° isolieren.

50 g des ungereinigten Sulfonsäurechlorids reduzierten und verseiften wir zum 2,4-Dimethyl-5-mercaptophenol. Wir erhielten nach Destillation bei 120—150°/10 Torr 4,8 g dieser Verbindung (11% d. Th., bez. auf 2,4-dimethyl-5-nitrobenzolsulfonsaures Na) als weiße Kristalle vom Schmp. 90—92°, die sich als identisch mit der von *Katscher*[2] als 2,4-Dimethyl-6-mercaptophenol aufgefaßten Verbindung vom Schmp. 91—93° erwies, die wir gleichfalls nach seiner Methode darstellten.

Durch Methylierung des 2,4-Dimethyl-5-mercaptophenols erhielten wir dessen O,S-Dimethyläther vom Schmp. 50—51° (MFp.).

3. *2,4-Dimethyl-5-mercaptoanisol* (O-Methyläther von II—SH[4])

2,4-Dimethylanisol setzten wir mit Chlorsulfonsäure zum 2,4-Dimethylanisol-5-sulfonsäurechlorid um. Da dieses als Öl erhalten wurde, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, haben wir es ohne weitere Reinigung zum 2,4-Dimethyl-5-mercaptoanisol reduziert. Aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation abgetrennt, wurde es durch Destillation bei 120–150°/10 Torr und Umlösen aus Petroläther gereinigt. Wir gewannen die Verbindung in 24% Ausb. Durch mehrmaliges Umlösen aus Petroläther konnte daraus ein Präparat mit Schmp. 37—39° erhalten werden.

Durch Methylierung des 2,4-Dimethyl-5-mercaptoanisols erhielten wir wieder den Methyläther von II—CH_3S[4] (MFp.)

III. Derivate des 2,5-Dimethylphenols

2,5-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol (III—CH_3SO_2[5]).

a) Dinatriumsalz der 2,5-Dimethylphenol-4-sulfonsäure: Aus dem 2,5-Dimethylphenol analog zur Darstellung des Dinatriumsalzes der 2-Methylphenol-4-sulfonsäure[12]. Rohausb. 99% d. Th.

b) O-Carbäthoxy-2,5-dimethylphenol-4-sulfonsaures Na: Aus dem rohen Dinatriumsalz der 2,5-Dimethylphenol-4-sulfonsäure in 58% Ausb. Ein Teil wurde zur Analyse zweimal aus Wasser umgelöst.

c) O-Carbäthoxy-2,5-dimethylphenol-4-sulfonsäurechlorid: Aus dem O-carbäthoxy-2,5-dimethylphenol-4-sulfonsauren Na; Ausb. 40% d. Th. Eine aus Petroläther umgelöste Probe zeigte den Schmp. 77—78°.

d) 2,5-Dimethyl-4-mercaptophenol (III –HS[5]): Aus dem O-Carbäthoxy-2,5-dimethylphenol-4-sulfonsäurechlorid durch Reduktion und Verseifung. Nach Destillation bei 130—160°/10 Torr erhielten wir in 75% Ausb. die Verbindung als weiße Kristalle. Eine aus Petroläther umgelöste Probe zeigte den Schmp. 93—94°.

e) 2,5-Dimethyl-4-methylmercaptophenol (III—CH_3S[5]): III—HS[5] wurde mit äquimolekularen Mengen Methyljodid und $NaOC_2H_5$ in Äthanol 3 Stdn. in einem Bombenrohr auf 60° erwärmt. Nach geeigneter Aufarbeitung erhielten wir das III—CH_3S[5] vom Schmp. 96—97° (aus Petroläther) in 44% Ausb.

f) 2,5-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol (III—CH_3SO_2[5]): Durch Oxydation von III—CH_3S[5] erhielten wir III—CH_3SO_2[5] in 52% Ausb. Nach Umlösen aus verd. Essigsäure schmolz das Präparat bei 143—144°.

IV. Derivate des 2,6-Dimethylphenols

2,6-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol (V—CH_3SO_2[5])

a) 2,6-Dimethyl-4-methylmercaptophenol (V—CH_3S[5]): Dieses wurde aus V—HS[5], wie bei der gleichen Umsetzung von III—HS[5] beschrieben, mit Methyljodid erhalten. Ausb. 62% d. Th. Schmp. 59—61° (aus Petroläther).

b) 2,6-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol (V—CH_3SO_2[5]): Durch Oxydation von V—CH_3S[5] in 62% Ausb. Nach Umlösen aus verd. Essigsäure schmolz das Präparat von 156—157°.

V. Derivate des 4-Methylbrenzcatechins

4-Methyl-5-methylmercaptoveratrol (Xb)

a) 4-Methylveratrol-5-sulfonsäurechlorid (Xd): Aus 4-Methylveratrol und Chlorsulfonsäure in 94% Ausb. Eine zur Analyse mehrmals aus Petroläther umgelöste Probe schmolz von 78—80°.

b) 4-Methyl-5-mercaptoveratrol (Xa): Durch Reduktion des 4-Methylveratrol-5-sulfonsäurechlorids in 61% Ausb. Ein zur Analyse aus Petroläther umgelöstes Präparat schmolz von 58—59°.

c) 4-Methyl-5-methylmercaptoveratrol (Xb): Durch Methylierung des 4-Methyl-5-mercaptoveratrols in 89% Ausb. (MFp.).

Darstellung des 2,6-Diäthyl-o-benzochinolacetats (VI)

Die Oxydation des 2,6-Diäthylphenols mit $Pb(OAc)_4$ wurde nach der sogenannten Pastenmethode[13] durchgeführt. Das bei der Oxydation gebildete Chinon wurde durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck abgetrennt. Den Rückstand der Wasserdampfdestillation destillierten wir im *Widmer*-Kölbchen bei 0,2 Torr. Wir erhielten so bei 82—84° VI in 52% Ausb. als Öl.

---

[13] *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

Das IR-Spektrum von VI zeigte alle charakteristischen Schwingungen eines Chinolacetats und hatte eine große Ähnlichkeit mit dem des 2,6-Dimethyl-o-benzochinolacetats (V).

Darstellung des 2,6-Diäthyl-5-phenyl-o-benzochinolacetats (VII)

a) 2,4-Diäthyl-3-hydroxydiphenyl XIIIa: Wir erhielten XIIIa aus VI durch Umsetzung mit C_6H_5MgBr in der von *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*[14] beschriebenen Weise. Da XIIIa in NaOH schwer löslich ist, wurde das gebildete Diphenyl durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck abgetrennt. Aus 6 g VI erhielten wir bei der Destillation bei 125—135° und 0,1 Torr 3,4 g (53% d. Th.) XIIIa als Öl.

Die Bromtitration[15] von XIIIa ergab eine freie o- oder p-Stellung, was mit der von uns angenommenen Konstitution übereinstimmt.

b) Oxydation von XIIIa mit $Pb(OAc)_4$ zu VII: 3,5 g XIIIa wurden in $CHCl_3$ mit $Pb(OAc)_4$ oxydiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir 2,14 g gelblichweißer Kristalle (48% d. Th.), die nach Umlösen aus Petroläther den Schmp. 105—106° zeigten.

Daß es sich bei obiger Verbindung tatsächlich um VII handelt und nicht um das isomere 2,6-Diäthyl-3-phenyl-o-benzochinolacetat, wurde durch das Ergebnis der *Thiele*-Umlagerung[16] wahrscheinlich gemacht. Wir erhielten dabei nach entsprechender Aufarbeitung eine Verbindung vom Schmp. 112—113° in 73% Ausb., der wir die Konstitution XIIIb zuschreiben.

XIIIb ließ sich mit $FeCl_3$ nicht zu einem Chinon oxydieren. Dieses Verhalten steht mit der angenommenen Konstitution in Einklang. Das isomere 2,6-Diäthyl-3-phenyl-o-benzochinolacetat hingegen müßte bei der *Thiele*-Umlagerung das 2,6-Diäthyl-3-phenyl-hydrochinon geben, das leicht zum Chinon oxydierbar sein sollte.

Für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. Ing. *J. Derkosch* und Herrn *W. Kaltenegger* bestens. Für die Überlassung der als Ausgangsmaterial benötigten Phenole sind wir Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. *Otto Bayer*, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zu besonderem Dank verpflichtet.

[14] *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952).
[15] *B. Smith*, Acta Chem. Scandin. **11**, 839 (1957).
[16] *F. Wessely* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 637 (1954).

Ferrocen-Acyloine*

3. Mitt. über Ferrocenderivate[1]

Von

K. Schlögl und **Helmgard Seiler**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1959)

Durch Acyloinringschluß von Ferrocen-1,1′-bis-propion-, -butter- und -valeriansäureester (X, n=m=2, 3 und 4) und des unsymmetrischen Ferrocen-1-buttersäure-1′-valeriansäuredimethylesters (X, n=3, m=4) gelang die Darstellung von überbrückten Ferrocenen (XI), in denen formell mittlere Ringe der Gliederzahl 9,11,12 und 13 (Fe miteinbezogen) vorliegen. Die Ferrocenbisfettsäuren (IX) konnten durch katalytische Hydrierung der Ketosäuren (XVII) erhalten werden, die ihrerseits entweder (n=3 und 4) durch *Friedel-Crafts*-Acylierung von Ferrocen mit den entsprechenden Halbesterchloriden oder (XIII) durch *Claisen*-Kondensation von Bis-acetylferrocen mit Diäthylcarbonat dargestellt wurden. Über zweifache *Friedel-Crafts*-Reaktion war auch die unsymmetrische Ferrocen-1-butter-1′-valeriansäure zugänglich.

Die Ferrocen-carbonsäuren ließen sich u. a. bequem papierchromatographisch identifizieren und charakterisieren.

Einige Umsetzungen der Acyloine (XI) wurden studiert, besonders aber die Möglichkeit der Reduktion zu sauerstoffreien Ringen.

Die charakteristische Sandwich- (besser pentagonal-antiprismatische) Struktur des Bis-cyclopentadienyleisens oder Ferrocens[2] legte es u. a.

* Auszugsweise vorgetragen am XVII. Intern. Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, München, September 1959. Siehe: Angew. Chem. **72**, 38 (1960).

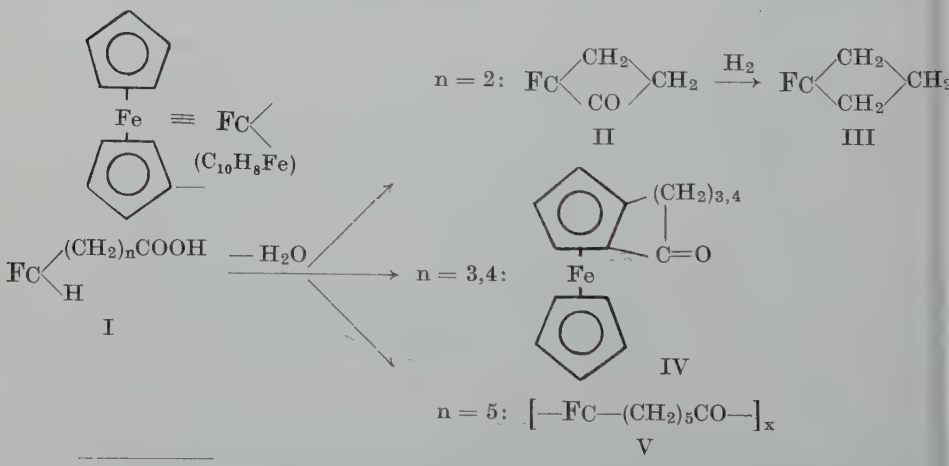
[1] 1. Mitt.: *K. Schlögl*, Mh. Chem. **88**, 601 (1957); 2. Mitt.: *K. Schlögl* und *H. Seiler*, Naturwiss. **45**, 337 (1958).

[2] Zusammenfassung siehe u. a. bei *K. Schlögl*, Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 93 (1958).

nahe, Versuche zur Verknüpfung der beiden parallelen Cyclopentadienringe durch geeignete Brückenglieder zu unternehmen. Bei solchen überbrückten (bridged) Ferrocenen sollte es infolge der auf diese Weise erzwungenen Einschränkung bzw. Aufhebung der freien Drehbarkeit der Ringe gegeneinander (wie sie z. B. von *Rosenblum* und *Woodward*[3] postuliert wird) möglich sein, manche Probleme zu studieren, die sich aus den bemerkenswerten sterischen Verhältnissen beim Ferrocen ergeben. Vor allem waren weitere Beiträge zur Frage der Rotationsisomerie zu erwarten.

Nur wenige derartige Ringschlüsse — also heteroannulare Verknüpfung der beiden Cyclopentadienringe und somit Verbrückung des Ferrocens — waren jedoch bekannt.

Die nächstliegende Möglichkeit, die intramolekulare Acylierung — wie sie schon in der Benzolreihe gute Dienste geleistet hatte —, war von *Rinehart*[4] herangezogen worden. Dazu wurden ω-Ferrocenyl-fettsäuren (I) verschiedener Kettenlänge[5] mit Polyphosphorsäure bzw. Trifluoressigsäureanhydrid behandelt (auch *Friedel-Crafts*-Acylierung führte zum Ziel[6]), wobei infolge geeigneter sterischer Voraussetzungen nur die β-Ferrocenylpropionsäure (I, n=2) das überbrückte Keton 1,1′-(α-Keto-trimethylen)-ferrocen (II) und damit heteroannularen Ringschluß lieferte. Das Keton (II) konnten wir katalytisch (PtO_2/Eisessig) glatt zum bereits auf anderem Weg von *Lüttringhaus* und *Kullick*[7] dargestellten sauerstofffreien Ring 1,1′-Trimethylen-ferrocen (III) hydrieren[4].



[3] *M. Rosenblum* und *R. B. Woodward*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5443 (1958).

[4] *K. L. Rinehart* und *R. J. Curby*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3290 (1957); siehe auch Kurzreferate des XVII. Intern. Kongresses für Reine und Angew. Chemie, München 1959, Bd. I, S. 28.

[5] *K. L. Rinehart, R. J. Curby* und *P. E. Sokol*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3420 (1957).

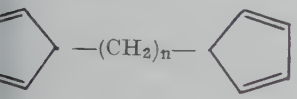
[6] *K. L. Rinehart*, persönliche Mitteilung.

[7] *A. Lüttringhaus* und *W. Kullick*, Angew. Chem. **70**, 438 (1958).

Bei den höheren homologen Säuren (n = 3 bzw. 4) trat homoannulare Substitution ein (IV)[8] bzw. bei der Capronsäure (I, n = 5) wegen überwiegender intermolekularer Acylierung nur mehr polymere Verknüpfung (V).

Nach *Nesmeyanov*[9] gibt auch die Ferrocen-1,1′-bisbuttersäure in Analogie zur Monobuttersäure nur bis-homoannularen Ringschluß.

Einen prinzipiell anderen Weg beschritten *Lüttringhaus* und *Kullick*[7]. Sie gingen von α,ω-Bis-cyclopentadienyl-alkanen (VI) aus und behandelten diese mit Na und $FeCl_3$ in Analogie zur Ferrocendarstellung. Neben sehr viel polymeren Produkten (VII) konnten in geringen Mengen die gewünschten Ringe (VIII) isoliert werden, in denen die beiden Cyclopentadienringe durch Methylenbrücken von 3—5 C-Atomen verknüpft sind. Wegen der schlechten Ausbeuten (0,02—2,5%) ist dieser Weg jedoch kaum von präparativem Interesse.

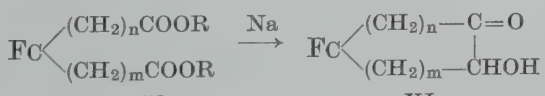


VI VII VIII

Hier soll nun über eine weitere Möglichkeit berichtet werden, die es gestattet, überbrückte Ferrocene darzustellen, in denen im Gegensatz zu den bisher bekannten Verbindungen dieser Art die Verknüpfung durch längere C-Ketten (6—10 C-Atome) erfolgt und wobei — zumindest theoretisch — dieser Kettenlänge nach oben keine Grenze gesetzt ist.

Unter Einbeziehung des Eisens als Ringglied liegen (rein formell) mittlere Ringe von der Gliederzahl 9, 11, 12 und 13 vor.

Von den bekannten, von bifunktionellen Produkten ausgehenden Ringschlußmethoden schien uns der Acyloinringschluß, der ja auch im Gebiet mittlerer Ringe befriedigende Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten liefert[10], am ehesten erfolgversprechend.



IX: R = H
X: R = CH_3

XI

Zur Darstellung solcher Acyloine (XI) auf Ferrocenbasis benötigten wir als Ausgangsprodukte Ferrocen-1,1′-bisfettsäuren (IX) verschiedener Kettenlänge, die dann über ihre Ester (X) dem Acyloinringschluß unterworfen werden sollten.

Außer der Ferrocen-biscarbonsäure (IX, n=m=0)[2], die aber aus ste-

[8] Siehe auch *A. N. Nesmeyanov* et al. Doklady Akad. Nauk SSSR **118**, 512 (1958).

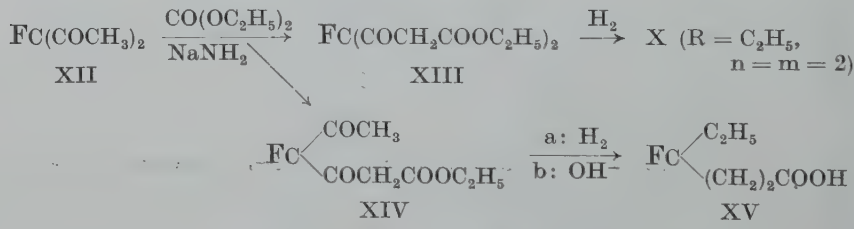
[9] *A. N. Nesmeyanov* et al., Ibid. **111**, 362 (1956) — Chem. Abstr. **51**, 9600 (1957).

[10] Siehe z. B.: *V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt* und *P. Barman*, Helv. chim. Acta, **30**, 1741 (1947); *M. Stoll* und *J. Hulstkamp*, Ibid. **30**, 1815 (1947).

rischen Gründen für einen Ringschluß nicht in Frage kam, waren nur die Bis-essigsäure (IX, n=m=1, aus Bis-acetylferrocen nach *Willgerodt* mit 10% Ausbeute erhalten[5]) und die Bis-buttersäure (n=m=3)[9, 11] bekannt.

Zur Darstellung der Ferrocen-1,1′-bispropionsäure (IX, n=m=2) wurde in Analogie zur Monopropionsäure (I, n=2)[5] Bis-acetylferrocen (XII) mit Diäthylcarbonat und Natriumamid nach *Claisen* kondensiert. Eine ähnliche Kondensation von Bis-acetylferrocen mit Methylbenzoat hatte zum Bis-β-diketon geführt[12].

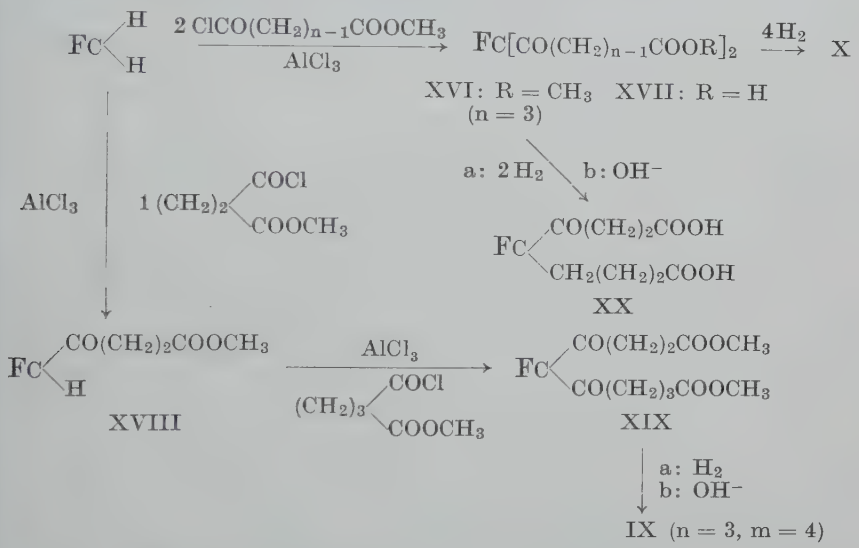
Der rohe Bis-β-ketoester (XIII) konnte in Eisessig mit H_2/PtO_2 zum Ferrocen-1,1′-bispropionsäureester (X, n=m=2, R=C_2H_5) hydriert und anschließend zur freien Säure verseift werden. Hier wie auch bei den höheren homologen Bis-ketoestern (XVI und XIX) verlief die Hydrierung ebenso wie bei den freien Ketosäuren (XVII) glatt, was insofern bemerkenswert ist, als die Hydrierung von höheren Bisacyl-ferrocenen nicht zum Ziel führte, sondern zur Darstellung der Bisalkyl-derivate die *Clemmensen*-Reduktion herangezogen werden mußte[13]. Als Nebenprodukt bei der Hydrierung von XIII fiel (nach der Verseifung) in geringerer Menge die Ferrocen-1-äthyl-1′-propionsäure (XV) an, die zweifellos aus dem 1-Acetyl-1′-ketoester (XIV) entstanden war, der dann zu erwarten ist, wenn nur eine der beiden Acetylgruppen des Bisacetyl-ferrocens nach *Claisen* reagiert. XV ließ sich aber infolge der viel besseren Löslichkeit gut von der Bis-propionsäure abtrennen.



Der Weg zur Darstellung der Bis-buttersäure (IX, n=m=3) und der Bis-n-valeriansäure (IX, n=m=4) war durch die Synthese der Monoverbindungen[5] klar vorgezeichnet. *Friedel-Crafts*-Reaktion von Ferrocen mit 2 Mol Bernsteinsäure- bzw. Glutarsäure-methylester-chlorid führte zu den Bis-γ- bzw. Bis-δ-ketoestern (XVI). Die Bedingungen der *Friedel-Crafts*-Acylierung können ja gerade beim Ferrocen durch Wahl der Mengen und Art der Zugabe der Reaktionspartner so variiert werden, daß überwiegend Mono- oder Di-substitution (und zwar wegen der orientierenden Wirkung der CO-Gruppe weitgehend heteroannular) erfolgt[13].

[11] *P. J. Graham* et al., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3416 (1957).
[12] *Ch. R. Hauser* und *Ch. E. Cain*, J. Org. Chem. **23**, 1142 (1958).
[13] *M. Vogel, M. Rausch* und *H. Rosenberg*, J. Org. Chem. **22**, 1016 (1957).

Auch hier wurde die Reduktion der CO-Gruppen wieder durch Hydrierung der Ketoester oder der freien Säuren (XVII) mit PtO_2 in Eisessig erreicht. *Nesmeyanov*[9] hatte die Bis-n-buttersäure (IX, n=m=3) durch *Clemmensen*-Reduktion der entsprechenden Bis-ketosäure (XVII, n=m=3), die man auch aus Ferrocen mit Bernsteinsäureanhydrid gewinnen kann[9, 11] erhalten. Wir stellten aber fest, daß diese Reduktion nur in kleinen Mengen halbwegs befriedigend verläuft; bei größeren Ansätzen erhielten wir neben der gewünschten Bis-buttersäure zumindest zwei weitere Säuren, deren Natur aber noch nicht geklärt ist.



Die *Friedel-Crafts*-Acylierung bot auch die Möglichkeit, unsymmetrische Ferrocen-biscarbonsäuren (IX, $n \neq m$) darzustellen, wie im Fall der Ferrocen-1-butter-1′-valeriansäure (IX, n=3, m=4) gezeigt werden konnte. Dazu wurde primär der β-Ferrocenoyl-propionsäureester (XVIII) durch Reaktion von Ferrocen mit 1 Mol Bernsteinsäurehalbester-chlorid (und $AlCl_3$) dargestellt und dieser dann — dazu waren einigermaßen energische Bedingungen nötig — mit Glutarhalbesterchlorid zur Reaktion gebracht. Der gemischte Ferrocen-1-γ-ketobuttersäure-1′-δ-ketovaleriansäureester (XIX) wurde zur gesättigten Verbindung (X, n=3, m=4) hydriert und dieser Ester zur unsymmetrischen Säure (IX, n=3, m=4) verseift.

Zur Reinigung der Ester (X) wurde Chromatographie an Aluminiumoxyd herangezogen, wobei von Spuren noch vorliegender CO-Verbindungen glatt abgetrennt werden konnten. Als die Hydrierung des Bisketoesters (XVI, n=3) nach Aufnahme von nur 2 Mol Wasserstoff abgebrochen wurde, konnte aus der Reaktionsmischung durch Chromato-

graphie der Monoketoester abgetrennt werden, der sich zur Ferrocen-1-buttersäure-1′-γ-ketobuttersäure (XX) verseifen ließ.

Wertvolle Dienste bei der Identifizierung und Charakterisierung der verschiedenen im Laufe dieser Arbeit dargestellten Ferrocencarbonsäuren leistete die Papierchromatographie. Hiemit konnte u. a. besonders bequem der Verlauf der Hydrierung der Bis-ketosäuren (XVII) verfolgt werden, bei der intermediär immer neben den Flecken der Bisketo- und Bis-fettsäuren die der halbhydrierten Produkte, also der Monoketosäuren (wie etwa XX) auftraten. Der Nachweis der Säuren erfolgte entweder durch ihre Eigenfarbe oder durch die Fluoreszenzlöschung einer Methylumbelliferonlösung[14]. Durch Kombination der beiden Nachweismethoden lassen sich bequem saure von neutralen Ferrocenderivaten unterscheiden.

Tab. 1 enthält die R_F-Werte der Ferrocencarbonsäuren mit dem Gemisch: n-Butanol-Äthanol-konz. wäßr. Ammoniak-Wasser (4:4:1:1) auf Papier Schleicher & Schüll 2043 a (absteigend).

Tabelle 1: R_F-Werte von Ferrocen-carbonsäuren (Bedingungen siehe oben)

Formel	n	m	R_F
IX	1	1	0,27
IX	2	2	0,40
IX	3	3	0,48
IX	3	4	0,51
IX	4	4	0,53
XX	3	3	0,33
XVII	3	3	0,23
XVII	3	4	0,25
XVII	4	4	0,27

Abb. 1 zeigt auch graphisch, daß die R_F-Werte erwartungsgemäß liegen. Auf der Kurve mit den niederen R_F-Werten liegen die hydrophileren Bis-ketosäuren (XVII), auf einer tieferen Kurve die schneller wandernden, weil hydrophoberen Bis-fettsäuren (mit höheren R_F-Werten) und dazwischen liegt die allerdings nur in einem Fall isolierte Monoketosäure (XX).

Die Veresterung der Bis-fettsäuren (IX) zu den Dimethylestern (X) mit Diazomethan bot keinerlei Schwierigkeiten. Die flüssigen Ester ließen sich im Hochvakuum destillieren und sind weitgehend stabil. Ihr IR-Spektrum zeigt einerseits heteroannulare Substitution des Ferrocens[15] und anderseits völlige Abwesenheit von Ketoestern.

[14] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Mikrochem. **40**, 202, 383 (1953); Mh. Chem. **84**, 686 (1953).

[15] Siehe z. B. *M. Rosenblum*, Chem. and Ind. **1958**, 953.

Der Ringschluß dieser Bis-ester zu den Acyloinen (XI) erfolgte unter den üblichen Bedingungen dieser Reaktion[10], also mit fein dispergiertem Na-Metall in siedendem Xylol bei größerer Verdünnung unter absolutem Sauerstoffausschluß (gereinigter Stickstoff!) und heftigem Rühren. Bei der Aufarbeitung erhielt man neben wechselnden Mengen einer sauren Fraktion, bei der es sich laut Papierchromatogramm lediglich um die verseiften Ausgangsester handelte, in der neutralen Fraktion die Acyloine in Ausbeuten von 20—75% d. Th. Bei dem größten dargestellten Ring (aus der Bis-valeriansäure) war die Ausbeute am höchsten, was aus der Chemie der mittleren Ringe her durchaus den Erwartungen

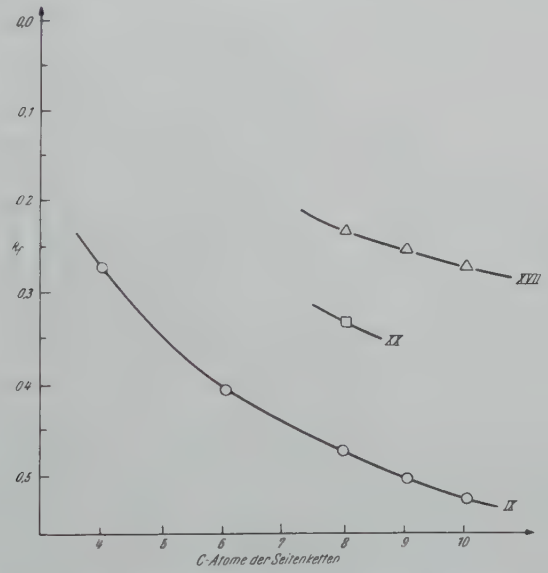


Abb. 1. R_F-Werte von Ferrocen-carbonsäure (Exper. Bedingungen S. 84)

entspricht. Die Ausbeute beim „9-er-Ring" (aus der Bis-propionsäure) mit der größten konformativen Spannung lag zwischen 40 und 50%. Es können jedoch die hier vorliegenden Ringe wohl kaum ohne weiteres mit rein alicylischen Ringen verglichen werden.

Roh sind die Acyloine halbfeste Substanzen, die jedoch nach ihren IR-Spektren — wenn überhaupt — nur mehr ganz wenig Ester enthalten, wie sich übrigens auch durch Verseifung und Papierchromatographie zeigen ließ. Neben den Ferrocenbanden tritt im IR-Spektrum die OH-Bande bei 3490—3500 cm^{-1} und die CO-Bande bei 1705—1710 cm^{-1} hervor. Das Vorliegen von Diketonen (als übliche Nebenprodukte bei Acyloinringschlüssen) kann spektroskopisch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Eine chromatographische Reinigung an Aluminium-

oxyd war nicht möglich, da die Acyloine dabei praktisch irreversibel adsorbiert werden. Sie ließen sich jedoch papierchromatographieren, wobei jeweils nur ein Fleck mit allerdings uncharakteristisch hohem R_F-Wert vorlag. In drei Fällen (XI, n=m=3; n=3, m=4 und n=m=4) gelang es schließlich, durch Behandeln mit Benzol-Petroläther reine Produkte von halbwegs scharfem Schmelzpunkt zu gewinnen.

Die Ringgröße der Acyloine beträgt rein formal unter Einbeziehung des Eisens und der beiden C-Atome der Cyclopentadienringe, an denen die heteroannulare Substitution erfolgt, 7 (aus der Bis-essigsäure), 9 (aus der Bis-propionsäure), 11 (aus der Bis-buttersäure), 12 (aus der gemischten Butter-valeriansäure) und 13 (aus der Bis-valeriansäure). Der Molekülbau geht aus der Abb. 2 hervor, die schematisch das 9-gliedrige Acyloin (XI, n=m=2) zeigt. An Modellen läßt sich demonstrieren, daß in den höheren Ringen (11, 12 und 13) die beiden Cyclopentadienringe doch einigermaßen gegeneinander beweglich sind, während der 7- bzw. 9-gliedrige Ring weitgehend starr ist.

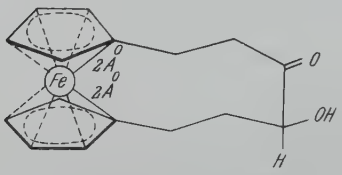
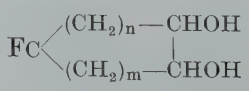


Abb. 2. Molekülbau (schematisch) des 9-gliedrigen Acyloins (XI, n = m = 2)

Trotz mehrfacher Bemühungen gelang es bis jetzt nicht, ausgehend von den Acyloinen zu sauerstofffreien Ringen (etwa vom Typ VIII) zu gelangen, die im Hinblick auf weitere Umsetzungen von Interesse gewesen wären. Hier seien nur kurz einige diesbezügliche Versuche erwähnt:

Die *Clemmensen*-Reduktion der Acyloine (XI) — wie sie sich bei anderen Acyloinen bewährt hatte[16] —, führte auch unter relativ drastischen Bedingungen nur zu einem Keton ohne OH-Gruppe (IR!), das allerdings nicht näher charakterisiert werden konnte. Wir nehmen an, daß unter den sauren Bedingungen der Reduktion lediglich Wasserabspaltung eintritt, daß aber infolge des sehr hydrophoben Charakters der Substanz und dadurch bedingter Heterogenität des Systems (auch unter Zusatz von Lösungsvermittlern) keine Reduktion der CO-Gruppe erfolgen konnte. Versuche, dieses Keton nach *Huang-Minlon*, nach *Wolff-Kishner* oder über das Diäthylmercaptal[17] zu reduzieren, scheiterten bisher. Das Keton ließ sich jedoch glatt mit $LiAlH_4$ zu einem sekundären Alkohol reduzieren, der jedoch ebenfalls nicht rein zu erhalten war.

Die Reduktion des Acyloins (XI) mit $LiAlH_4$ scheint zwar zu einem Diol (XXI) zu führen, dieses wird aber (wahrscheinlich wegen Komplexbildung) so fest an dem Aluminiumhydroxyd-Niederschlag adsorbiert, daß



XXI

[16] *N. L. Allinger* und *D. J. Cram*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2362 (1954).
[17] Siehe z. B. *M. L. Wolfrom* und *J. V. Karabinos*, Ibid. **66**, 909 (1944). dort auch weitere Literatur.

es nicht ohne Zerstörung daraus isoliert werden kann. Im Modellversuch zeigte sich, daß auch bei der $LiAlH_4$-Reduktion von Benzoin das Dihydroxydiphenyläthan nicht faßbar war.

Oxydationsversuche an den Acyloinen, welche die entsprechenden Diketone liefern sollten, führten auch unter milden Bedingungen immer nur zur Zerstörung des gesamten Moleküls.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des Analytischen Institutes ausgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*.

Einer von uns (*K. S.*) hat der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für eine Subvention aus den Mitteln der math.-naturwiss. Klasse bestens zu danken.

Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. *V. Weinmayr*, E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Del.), für die großzügige Überlassung von Ferrocen.

Experimenteller Teil

1,1'-Trimethylen-ferrocen (III): 0,73 g 1,1'-(α-Ketotrimethylen)-ferrocen (II, dargestellt durch Cyclisierung von Ferrocenyl-propionsäure mit Trifluoressigsäureanhydrid[4, 6]) wurden in 30 ml Eisessig unter Zusatz von 0,1 g PtO_2 hydriert, wobei die berechnete Menge H_2 nach 6 Stdn. aufgenommen war. Nach Filtrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde der feste Rückstand aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Ausb.: 0,5 g (72% d. Th.), Plättchen, Schmp.: 98—106°[18]. Nach Sublimation bei 0,2 mm und ca. 80° (Luftbadtemp.) und nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser lag der Schmp. bei 105—106° (Lit.-Schmp.[7] 106—107°).

Ferrocen-1,1'-bispropionsäure (IX, $n=m=2$): 14,6 g (0,054 Mol) Bisacetyl-ferrocen (XII) wurden in kleinen Portionen zu einer gerührten Lösung von Na-Amid (dargestellt aus 5,0 g, d. s. 0,216 Mol, Na) in 200 ml flüssigem Ammoniak zugegeben. Anschließend wurde während einer Stde. eine Lösung von 51 g (0,43 Mol) frisch destilliertem Diäthylcarbonat in 150 ml absol. Äther zugetropft und hierauf noch 150 ml absol. Äther zugefügt. Nach 4 Stdn. Rühren bei Zimmertemp. war die Hauptmenge des Ammoniaks verdampft und das rote Di-Na-Salz des Bis-ketoesters hatte sich abgeschieden. Die Fällung wurde durch Zugabe von weiterem Äther vervollständigt, das Na-Salz abgesaugt und gut mit Äther gewaschen, um unumgesetztes Bisacetylferrocen und überschüssiges Diäthylcarbonat zu entfernen. Das Na-Salz (21 g) wurde unter Äther mit ca 250 ml n Salzsäure zersetzt, die wäßr. Phase nochmals mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherschichten gut mit wäßr. Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde der Äther verdampft und lieferte 7,7 g (34% d. Th.) rohen Bis-β-ketoester (XIII) als rotes Öl.

Dieser rohe Ester wurde in Eisessig (200 ml) mit PtO_2 (1,0 g) als Katalysator hydriert, wobei von Zeit zu Zeit frischer Katalysator zugegeben wurde (insgesamt noch 0,6 g). Nach 5 Tagen war die berechnete Menge H_2 aufgenom-

[18] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Schmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

men; der Eisessig wurde weitgehend im Vak. verdampft, der Rückstand in Äther gelöst, mit Sodalösung säurefrei gewaschen und der Ätherrückstand bei 0,5 mm im Kugelrohr destilliert. Nach einigem Vorlauf ging der *Ferrocen-1,1'-bis-(propionsäure-äthylester)* (X, $R = C_2H_5$, $n = m = 2$) bei einer Luftbadtemp. von 190—210° als orange gefärbtes Öl über. Ausb.: 4,25 g (59% d. Th., bez. auf Bisketoester).

$C_{20}H_{26}FeO_4$. Ber. C 62,19, H 6,78. Gef. C 62,07, H 6,87.

Alkalische Verseifung des destillierten Esters (4,25 g) mit 2,2 Äquivalenten n NaOH (Äthanol-Wasser 1:1) lieferte nach 2stdg. Erhitzen am Wasserbad, Abdampfen des Äthanols im Vak. und Ansäuern 2,70 g (74% d. Th.) Ferrocenbispropionsäure. Schmp. 142—145° (Äthanol-Wasser).

$C_{16}H_{18}FeO_4$. Ber. Äqu.-Gew. 165. Gef. Äqu.-Gew. 160 (Titr.).

Die Säure war chromatographisch rein (R_F-Wert: s. Tab. 1).

Nach Verseifen des rohen Hydrierungsproduktes ließ sich eine zweite, besser lösliche Säure aus den Mutterlaugen gewinnen, die nicht zur Kristallisation zu bringen war, jedoch chromatographisch rein war ($R_F = 0{,}75$, Bedingungen siehe S. 84) und bei der es sich nach dem Äquivalentgewicht um die *1-Äthyl-propionsäure (XV)* handelte.

$C_{15}H_{18}FeO_2$. Ber. Äqu.-Gew. 286. Gef. Äqu.-Gew. 282.

Ferrocen-1,1'-bis-(γ-ketobuttersäuremethylester) (XVI, n=3): 18,6 g Ferrocen (0,1 Mol) wurden in 150 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und unter Rühren und Eiskühlung zu einer Mischung aus 30 g (0,2 Mol) β-Carbomethoxy-propionylchlorid (Bernsteinsäuremethylester-chlorid) und 53,2 g (0,4 Mol) $AlCl_3$ in 200 ml CH_2Cl_2 (unter Kühlung vorsichtig vereinigt) innerhalb einer Stde. zugetropft. Anschließend wurde noch 2 Stdn. bei 50° und 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt, dann die Mischung auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Schicht noch zweimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridlösungen haben wir mit verd. Sodalösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vak. eingedampft. Der rote halbfeste Rückstand ließ sich aus Benzol-Petroläther umkristallisieren und lieferte dabei roh 25,3 g (61%) und nach nochmaligem Umkristallisieren 13,6 g (33% d. Th.) reines Produkt (orange Nadeln) vom Schmp. 102—105° (Lit.-Schmp.[9]: 98°).

$C_{20}H_{22}FeO_6$. Ber. C 57,99, H 5,35. Gef. C 57,31, H 5,56.

Ferrocen-1,1'-bis-(δ-ketovaleriansäuremethylester) (XVI, n=4): Dieser Ketoester wurde, wie für XVI (n=3) beschrieben, aus Ferrocen und γ-Carbomethoxy-n-buttersäurechlorid (Glutarsäuremethylesterchlorid) in einer Rohausbeute von 70% d. Th. erhalten. Er stellt ein rotes Öl dar, das nicht zur Kristallisation zu bringen war und roh verseift wurde (siehe unten).

Ferrocen-1,1'-bis-(γ-ketobuttersäure) (XVII, n=3): Alkalische Verseifung des entsprechenden Esters (XVI, n=3) (2,2 Äquivalente NaOH in wäßrig-äthanol. Lösung, 48 Stdn. bei Zimmertemp.) lieferte die Bis-ketosäure in einer Ausb. von 78% d. Th. Aus Methanol-Wasser Schmp. 167—169° (Zers.) (Lit.-Schmp.[9, 11]: 165°).

$C_{18}H_{18}FeO_6$. Ber. Äqu.-Gew. 193. Gef. Äqu.-Gew. 189.

Analog wurde auch die *Ferrocen-1,1'-bis-(δ-ketovaleriansäure) (XVII,*

n = 4) aus dem rohen Bis-ketoester durch Verseifen in 70% Ausb. erhalten. Aus Äthanol Schmp. 190—191° (Zers.).

$C_{20}H_{22}FeO_6$. Ber. C 57,99, H 5,35, Äqu.-Gew. 207.
Gef. C 57,92, H 5,60, Äqu.-Gew. 208.

Ferrocen-1,1'-bis-(buttersäuremethylester) (X, n = m = 3): Hydrierung des entsprechenden Bis-ketoesters (XVI, n = 3) in Eisessig unter Verwendung von PtO_2 (0,2 g auf 1,0 g Ester), wobei nach 5 Stdn. die ber. Menge H_2 aufgenommen war, lieferte in fast quantitativer Ausbeute den gesättigten Ester als gelborange gefärbtes Öl, das sich bei 0,2 mm im Kugelrohr (Luftbadtemp. 200—210°) destillieren ließ und laut IR-Spektrum frei von Ketoester war. Die Literatur[9] gibt als Siedepunkt 148° bei 0,0001 mm an.

$C_{20}H_{26}FeO_4$. Ber. C 62,19, H 6,78. Gef. C 63,07, H 6,87.

Durch Verseifen dieses Esters erhält man in fast quantitativer Ausbeute die *Ferrocen-1,1'-bisbuttersäure (IX, n = m = 3)*. Aus Benzol-Petroläther Schmp. 110—113° (Lit. Schmp.[9] 109—110°).

$C_{18}H_{22}FeO_4$. Ber. Äqu.-Gew. 179. Gef. Äqu.-Gew. 181.

Dieselbe Säure konnte auch durch Hydrierung (Eisessig/PtO_2) der entsprechenden Bis-ketosäure (XVII, n = 3) gewonnen werden.

Ferrocen-1,1'-bis-(n-valeriansäure) (IX, n = m = 4): 6,6 g Bis-ketosäure (XVII, n = 4) wurden in 600 ml Eisessig unter Verwendung von 1,6 g PtO_2 hydriert. Nach Aufnahme der ber. Menge H_2 (60 Stdn.) wurde wie üblich aufgearbeitet und 6,0 g festes Rohprodukt erhalten, das sich aus Essigester-Petroläther umkristallisieren ließ. 4,1 g (67% d. Th.), Schmp. 151—155°.

$C_{20}H_{26}FeO_4$. Ber. Äqu.-Gew. 193. Gef. Äqu.-Gew. 188.

Der *Dimethylester* (X, n = m = 4) konnte hier wie in anderen Fällen durch Behandeln einer methanol. Lösung der Ferrocen-bis-fettsäure (IX) mit einem Überschuß von äther. Diazomethanlösung gewonnen werden. Nach 3stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde im Vak. abgedampft, der Rückstand in Äther gelöst, mit Sodalösung entsäuert und der Ätherrückstand destilliert. $Sdp._{0,3}$ 210—215° (Luftbadtemp.)

$C_{22}H_{30}FeO_4$. Ber. C 63,78, H 7,28. Gef. C 63,46, H 7,29.

Ferrocen-1-(γ-ketobuttersäure)-1'-(δ-ketovaleriansäure)-dimethylester (XIX): Zu einer Lösung von 18,6 g (0,1 Mol) Ferrocen in 150 ml trockenem CH_2Cl_2 wurde eine Lösung, bestehend aus 10,5 g Bernsteinsäuremethylesterchlorid (0,07 Mol) und 18,6 g (0,14 Mol) $AlCl_3$ in 200 ml CH_2Cl_2, in 2 Stdn. unter Rühren bei Zimmertemp. zugetropft. Anschließend wurde noch 2 Stdn. bei Zimmertemp. und 1 Stde. bei 50° gerührt und dann wie oben beschrieben (S. 88) aufgearbeitet. Das Rohprodukt ließ sich bei 0,2 mm und 190—200° (Luftbadtemp.) im Kugelrohr destillieren; 14,3 g (68% d. Th.). Der destillierte Monoketoester (XVIII) lieferte bei der Verseifung die bereits beschriebene[5] β-Ferrocenoyl-propionsäure vom Schmp. 164—166°.

Zur Überführung in den *Bis-ketoester (XIX)* wurden 14,0 g XVIII (0,046 Mol) in 80 ml CH_2Cl_2 gelöst und in üblicher Weise zu einer Lösung aus 18,5 g $AlCl_3$ (0,139 Mol) und 7,5 g (0,046 Mol) Glutarsäuremethylesterchlorid unter Rühren getropft. Nach 2 Stdn bei 50° und 3 Stdn. bei Zimmertemp. lieferte die Aufarbeitung (siehe S. 88) 13,0 g (65% d. Th.) rotes viskoses Öl, das sich nicht destillieren ließ und nach Verseifen im Papierchroma-

togramm neben sehr viel Bis-ketosäure noch etwas β-Ferrocenoyl-propionsäure zeigte (Tab. 1).

Die *Ferrocen-1-(γ-ketobuttersäure)-1'-(δ-ketovaleriansäure)* wurde durch alkalische Verseifung des eben beschriebenen Dimethylesters in 80% Rohausb. erhalten. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Wasser (54% d. Th.) lag der Schmp. bei 142—149° (Zers.). Die Säure war papierchromatographisch einheitlich (R_F-Wert: Tab. 1).

$C_{19}H_{20}FeO_6$. Ber. Äqu.-Gew. 200. Gef. Äqu.-Gew. 209.

Ferrocen-1-buttersäure-1'-valeriansäure (IX, n = 3, m = 4): Die Hydrierung der unsymmetrischen Bis-ketosäure erfolgte in der beschriebenen Weise (S. 89) mit PtO_2 in Eisessig. Nach 7 Stdn. war bei einem Ansatz von 4,9 g (1,0 g PtO_2) die ber. Menge H_2 aufgenommen. Aus Benzol-Petroläther 2,7 g (60% d. Th.) Schmp.: 84—86° (R_F-Wert: Tab. 1).

$C_{19}H_{24}FeO_4$. Ber. Äqu.-Gew. 186. Gef. Äqu.-Gew. 186.

Ferrocen-1-buttersäure-1'-(γ-ketobuttersäure) (XX): 2,07 g (0,005 Mol) Ferrocen-bis-(γ-ketobuttersäuremethylester) (XVI, n = 3) wurden in üblicher Weise in Eisessig mit PtO_2 als Katalysator hydriert, die Hydrierung nach Aufnahme von 240 ccm (0,01 Mol) Wasserstoff abgebrochen und dann wie üblich aufgearbeitet. Die rohe Substanz wurde an einer neutralen Aluminiumoxydsäule chromatographiert und mit Benzol-Petroläther eluiert, wobei steigende Mengen Benzol im Petroläther verwendet wurden. Zuerst konnte eine gelbe Zone des Ferrocen-bis-buttersäureesters (X, n = m = 3) eluiert werden; eine stärker adsorbierte rote Zone wurde mit Äther ausgewaschen und lieferte, nachdem noch etwas Bis-ketoester abgetrennt worden war, 0,66 g (33% d. Th.) kristallisierendes Öl vom Schmp. 40—65°.

Der rohe Monoketoester wurde alkalisch verseift und gab dabei 0,4 g (21% d. Th.) Monoketosäure (XX), die, aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, von 120—123° schmolz.

$C_{18}H_{20}FeO_5$. Ber. Äqu.-Gew. 186. Gef. Äqu.-Gew. 190.

Ringschluß der Ester X zu den Acyloinen XI. Dieser Ringschluß sei nur für den Fall des Acyloins XI (n = m = 4) aus dem Ferrocen-bisvaleriansäureester näher beschrieben; in den anderen Fällen erfolgte die Umsetzung völlig analog.

In eine heftig gerührte Suspension von 0,9 g (0,039 Mol) Na-Metall in 200 ml siedendem Xylol (zur Befreiung von letzten Feuchtigkeits-spuren war vor der Na-Zugabe etwas Xylol aus der Apparatur abgedampft worden) wurde in einer Atmosphäre von sorgfältig gereinigtem Stickstoff (Befreiung von Sauerstoffspuren ist unerläßlich) 4,0 g (0,0097 Mol) Ferrocen-bis-(valeriansäuremethylester) (X, n = m = 4) in 50 ml absol. Xylol innerhalb 3 Stdn. zugetropft. Dabei verschwindet das Na allmählich und es bildet sich ein amorpher Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 Stdn. unter kräftigem Rühren erhitzt und anschließend unter N_2 erkalten gelassen. Hierauf wurde zuerst mit Methanol und dann mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase ausgeäthert und die Ätherlösung mit dem Xylol vereinigt. Die organische Phase wurde zweimal mit verd. Sodalösung und einmal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vak. abgedampft.

Aus der Sodalösung konnten nach Ansäuern und Ausäthern 0,8 g (21%

d. Th.) Ferrocen-bisvaleriansäure isoliert werden, die durch Schmp. und Papierchromatogramm identifiziert wurde.

Die Xylol-Äther-Lösung lieferte 2,55 g (75%) rotbraunes Öl, das beim Stehen auf Eis halbfest wurde und aus dem sich beim Behandeln mit Benzol-Petroläther 2,0 g Kristalle vom Schmp. 55—65° abtrennen ließen, die auch nach mehrfachen Kristallisationsversuchen nicht schärfer schmolzen. Das IR-Spektrum zeigte die Abwesenheit von Ester und das Vorliegen eines Acyloins.

$C_{20}H_{26}FeO_2$. Ber. C 67,82, H 7,39. Gef. C 67,41, H 7,22.

Tabelle 2. Acyloine (XI)

n	m	Ausbeute (Rohprodukt)	Schmp.	Formel*
1	1	20	—	$C_{14}H_{14}FeO_2$
2	2	50	—	$C_{16}H_{18}FeO_2$
3	3	58	122—126°	$C_{18}H_{22}FeO_2$
3	4	55	115—117°	$C_{19}H_{24}FeO_2$

* Die gefundenen Analysenwerte aller vier Acyloine stimmten mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Nach einigem Lagern sind die Acyloine nicht mehr völlig ätherlöslich und auch die Schmelzpunkte verändern sich; sie sind also einigermaßen instabil.

Über die thermische Umlagerung von o-Benzochinolen

Von

E. Zbiral, F. Wessely und E. Lahrmann

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Durch kurzzeitiges Erhitzen von monomeren o-Benzochinolen oder deren Dimerisationsprodukten in der Gasphase auf 450° entstehen in guter Ausbeute verschieden substituierte Cyclopentenonverbindungen. Der Mechanismus der Thermoumlagerung ist aber unbekannt, so daß Rückschlüsse auf die Konstitution der dimeren o-Benzochinole unmöglich sind.

o-Benzochinole sind in letzter Zeit in Form ihrer Dimerisationsprodukte mehrfach in unserem Arbeitskreis[1, 2, 3] und dem von *E. Adler*[4] erhalten worden. Wesentlich weniger leicht sind die monomeren o-Benzochinole zugänglich. Durch Verseifung der o-Chinolacetate wurde wegen der dabei auftretenden Nebenreaktionen (Dimerisation und Ringspaltung) bisher nur das 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol[2] erhalten. Dieses entsteht aber aus dem 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinolacetat durch eine Umlagerung[3].

Es war daher der Gedanke naheliegend, durch Retrodienzerfall der Dimerisationsprodukte der o-Benzochinole, die sich leicht aus den dimeren Chinolacetaten durch alkalische Verseifung erhalten lassen, die monomeren o-Benzochinole zu gewinnen. Bisher haben wir das 2,3-Dimethyl-o-benzochinol auf diesem Wege erhalten[3]. Die Ausbeute war allerdings sehr klein. Die Hauptmenge des Dimeren blieb unverändert. Möglicherweise war die relativ tiefe Temperatur von 190—200° C und

---

[1] *W. Metlesics* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 108 (1957).

[2] *A. Siegel, F. Wessely, P. Stockhammer, F. Antony* und *P. Klezl*, Tetrahedron **4**, 49 (1958).

[3] *H. Budzikiewicz, P. Stockhammer, G. Schmidt* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

[4] *E. Adler, S. Hernestam, R. Magnusson, L. Junghahn* und *U. Lindberg*, Angew. Chem. **69**, 272 (1957).

die kurze Verweilzeit des Dimeren bei der angegebenen Temperatur die Ursache dafür. So versuchten wir zunächst durch ihre Erhöhung die Ausbeute zu verbessern. Wir arbeiteten bei 450° C, erhielten aber dabei aus verschiedenen dimeren o-Chinolen nicht die Monomeren, sondern isomere Verbindungen, die ihre Entstehung zum größten Teil einer Ringverengung verdanken. Sie stellen substituierte Cyclopentenone dar.

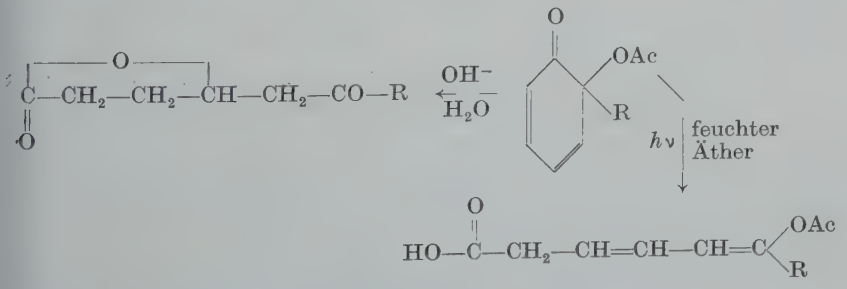
Die aus dem 2,3-Dimethyl-o-benzochinol und seinem Dimerisationsprodukt, ferner aus dem dimeren 2-Methyl-o-benzochinol und dem monomeren 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol entstandenen thermischen Umwandlungsprodukte haben wir näher untersucht.

Beim kurzen Erhitzen des 2,3-Dimethyl-o-benzochinols oder seines Dimerisationsproduktes auf 450° C* erhielten wir ein Rohprodukt, das sich quantitativ aufteilen ließ in:

a) Eine Verbindung der Molekularformel $C_8H_{10}O_2$; sie stellt die Hauptmenge dar. Dieses gelbliche, gaschromatographisch einheitliche Öl ist nach dem IR-Spektrum keine aromatische Substanz. Besonders stark tritt eine konjugierte Carbonylbande hervor; auf diesen Befund kommen wir weiter unten zurück. Eine OH-Gruppe ist IR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

b) In kleiner Menge eine andere Verbindung, die ebenfalls mit dem 2,3-Dimethylchinol isomer ist und sich als das schon bekannte 1,4-Dimethyl-2,3-dihydroxybenzol[5] erwies**.

Bei der Aufklärung der Konstitution des unter a) angeführten Hauptproduktes der thermischen Behandlung des Chinols half uns die Überlegung, daß manche unerwartete Reaktion an der Bindung zwischen den C-Atomen 1 und 2 des o-Chinols einsetzt; so z. B. die hier in Wien beobachtete Spaltung durch wäßriges Alkali[2] und die Sprengung durch UV-Licht in feuchtem Äther, die *Barton*[6a, b] beschrieben hat.



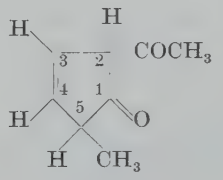
[5] *J. D. Loudon* und *J. A. Scott*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 265.

[6] a) *D. H. R. Barton* und *G. Quinkert*, Proc. Chem. Soc. [London] **1958**, 197; b) *D. H. R. Barton*, Helv. Chim. Acta **62**, 2609 (1959).

* Näheres im experimentellen Teil.

** Wir kommen auf Seite 99 auf die Bildung dieser Verbindung zurück.

Es erschien wahrscheinlich, daß auch bei der thermischen Beanspruchung die gleiche Bindung angegriffen wird. Für den Fall einer Öffnung des Sechserringes ist dann, da keine Additionsreaktionen durch ein fremdes Molekül möglich sind, als Stabilisierungsreaktion ein erneuter Ringschluß sehr wahrscheinlich. Für diese intramolekulare Reaktion wäre die Bildung eines 5-gliedrigen carbocyclischen Ringes am wahrscheinlichsten. Das Ergebnis der folgenden Versuche 1—10 bestätigte unsere Erwartung und führte zu der Konstitutionsformel I für die Verbindung $C_8H_{10}O_2$.



I

1. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entsteht ein Dihydrazon der Molekularformel $C_{20}H_{18}N_8O_8$. Es müssen also die zwei O-Atome Oxofunktion besitzen.

2. Mit NaJO entsteht CHJ_3. Es ist also eine Gruppierung —CO—CH_3 vorhanden.

3. In verd. NaOH löst sich die Verbindung leicht auf und kann auch nach längerem Erhitzen aus der alkalischen Lösung zum größten Teil unverändert zurückgewonnen werden. Gegen H_2SO_4 ist sie selbst bei längerem Kochen stabil. Die IR-Spektren der zurückgewonnenen Produkte waren identisch mit denen der unbehandelten Verbindung.

4. Mit $FeCl_3$ geben schon Spuren von I eine tief kirschrote Färbung.

5. Mit $Cu(OCOCH_3)_2$ entsteht ein olivgrün gefärbtes, aus H_2O unkristallisierbares Kupfersalz.

Diese und die unter 4. beschriebene Reaktion weist auf eine β-Dicarbonylverbindung hin; auch bei Cyclopentanon-β-carbonsäureestern tritt sie auf. Letztere Verbindungsklasse liefert auch in NH_3-Atmosphäre farblose, kristallisierte NH_3-Addukte[7], die an der Luft wieder in ihre Komponenten zerfallen. Das gleiche haben wir an der Verbindung I beobachtet.

6. Mit CH_3J konnte nach *G. Vavon* und *A. Horeau*[8] ein acides H in I durch Methyl ersetzt werden. Es entstand eine Verbindung II, $C_9H_{12}O_2$, die in NaOH unlöslich war.

---

[7] *W. Dieckmann*, Ann. Chem. **317**, 57 [1901].

[8] *G. Vavon* und *A. Horeau*, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1703 [1934].

7. Die Acetylierung von I mit Acetanhydrid/Pyridin lieferte unter Eintritt einer Acetylgruppe eine Verbindung III, $C_{10}H_{12}O_3$, vom Schmp. 61—63° C. Sie gibt keine $FeCl_3$-Reaktion, ist alkaliunlöslich und konnte durch saure oder alkalische Verseifung wieder in das Ausgangsmaterial übergeführt werden. Nach dem IR-Spektrum ist sicher eine Enolacetatgruppierung vorhanden, wie aus der Verschiebung der Bande (1742 cm^{-1}) des Festkörperspektrums von III auf die in Lösung bei (1763 cm^{-1}) liegende Frequenz hervorgeht. Ferner ist eine „isolierte" Carbonylgruppe (1710 cm^{-1}) nachweisbar.

8. III lieferte bei der Hydrierung in C_2H_5OH mit Pd-Mohr ein farbloses Öl IIIa. Dieses zeigte im IR-Spektrum neben einer C=O-Bande die der Estergruppierung entsprechende Frequenz. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) gab IIIa eine tiefrote, sublimierbare Substanz IV vom Schmp. 194—195° C und der Molekularformel $C_{14}H_{16}N_4O_4$. IV konnte aus IIIa nur durch Reaktion mit einem Mol DNPH unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure entstanden sein*. Es liegt noch ein zweites Hydrierungsprodukt vor, das aber mit dem Alkohol flüchtig ist. Aus dem abdestillierten Alkohol konnte es mit DNPH als hellorange gefärbtes Derivat V (Schmp. 185—187° C) isoliert werden. Es entsteht zu 30—40% aus III unter hydrogenolytischer Eliminierung von Essigsäure und konnte auf Grund der Analyse ein Methyläthylcyclopentanondinitrophenylhydrazon darstellen.

Da eine Vergleichssynthese eines Methyläthylcyclopentanons der vermuteten Struktur wegen der möglichen Bildung von Isomeren Schwierigkeiten erwarten ließ, haben wir, um das Cyclopentanongerüst eindeutig festzustellen, die weiter unten (S. 98) beschriebene Verbindung VI derselben Reaktionsfolge 7. und 8. unterworfen. Dabei war das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Äthylcyclopentanons-(1) zu erwarten. Dies konnte bestätigt werden.

Es war daher auch für I die Cyclopentanonstruktur weitgehend gesichert.

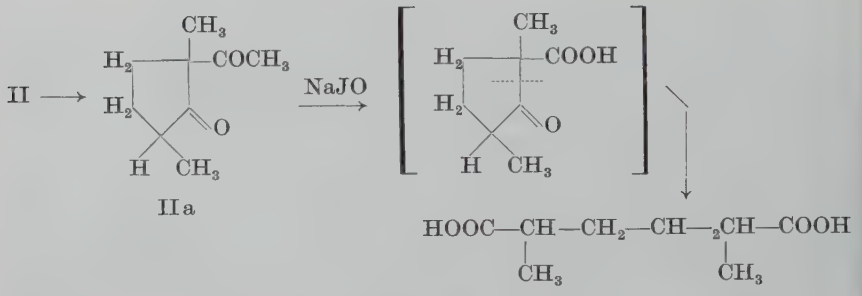
Um noch die CH_3-Gruppe und die C=C-Bindung zu lokalisieren, wurden folgende Umsetzungen durchgeführt.

9. II nahm bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol H_2 auf. Das entstandene Hydrierungsprodukt IIa wurde dem Haloformabbau unterworfen und dabei ohne Isolierung eines Zwischenproduktes die Mesoform der α,α'-Dimethyladipinsäure[9] erhalten.

---

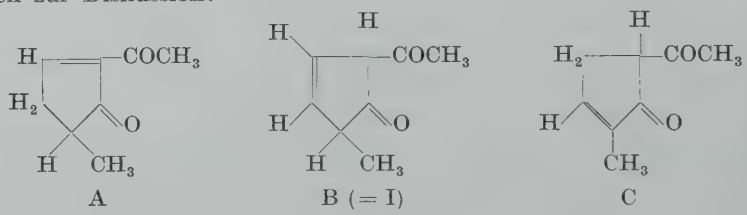
[9] *W. A. Noyes* und *L. P. Kyriakides*, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1057 (1910).

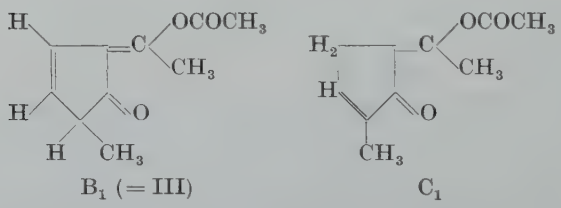
* Wir schreiben keine Konstitutionsformel auf, weil wir noch nicht zwischen 2 Strukturen entscheiden können.



Damit war die fragliche CH_3-Gruppe am C-Atom 5 festgelegt.

10. Für die Lage der Doppelbindung standen prinzipiell drei Möglichkeiten zur Diskussion:





Gegen A sprechen vor allem die leichte Enolisierbarkeit der Verbindung und alle dadurch bedingten Reaktionen, die oben besprochen wurden.

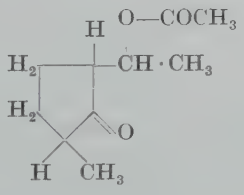
Die Entscheidung zwischen B und C erfolgte durch oxydativen Abbau, allerdings nicht an I selbst, sondern an III, um damit eventuelle Komplikationen wegen der leichten Enolisierbarkeit von I auszuschalten. Wir erhielten bei der Ozonolyse von III, für welches die Konstitution B_1 bzw. C_1 in Frage kommt, nach der weiteren Aufarbeitung (vgl. exp. Teil) a) Essigsäureanhydrid und b) ein gelbes Öl, das bei weiterer Oxydation neben viel Oxalsäure eine bei 140—150° C leicht CO_2 abspaltende Säure lieferte. Diese verhielt sich papierchromatographisch wie Methyltartronsäure[10] $CH_3 \cdot C(OH)(COOH)_2$. Zur Sicherstellung dieses Befundes erhitzten wir die Abbausäure auf 160—170° C, um die Decarboxylierung zu erreichen, die für die Methyltartronsäure Milchsäure erwarten ließ. Dies konnte bestätigt werden.

[10] *K. Brunner*, Mh. Chem. **13**, 835 (1892)

Damit ist also die relative Stellung der fraglichen Doppelbindung zu der im Cyclopentenring gebundenen Methylgruppe und damit für I und III die angeschriebene Formel bewiesen.

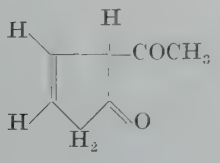
In welcher Phase der Aufarbeitung des Produktes der Ozonisierung der Ersatz des Wasserstoffes gegen OH am C-Atom 5 des Cyclopentenringes eintritt, haben wir nicht untersucht. Es gibt aber mehrere Möglichkeiten für eine plausible Erklärung. Für die zu lösende Frage — Lage der Doppelbindung — ist sie aber unwesentlich.

Einige Beobachtungen verdienen noch eine besondere Erwähnung: Unter 7. wurde das IR-Spektrum des Enolacetates III erwähnt, das u. a. eine isolierte Carbonylgruppe (1710 cm^{-1}) anzeigt. Diese Beobachtung läßt sich nur so erklären, daß die sonst feststellbare erhöhte Frequenz der Carbonylgruppe eines Fünfringes durch eine dazu in Konjugation stehende Kohlenstoffdoppelbindung um etwa den gleichen Betrag erniedrigt wird. Es müßte aber dann die Aufhebung der Doppelbindung die erhöhte Frequenz der Fünfring-Carbonylgruppe sichtbar werden lassen. Dies ist tatsächlich beim Hydrierungsprodukt von III, das schon unter 9. erwähnt wurde, der Fall. Ihm muß die Konstitution IIIa zukommen. Hingegen können wir nicht das IR-Spektrum von I, vor allem die Frequenz, die einer konjugierten Carbonylgruppe zugeordnet werden kann, erklären.

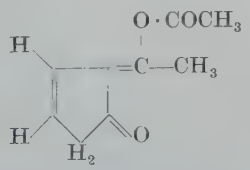


IIIa

Auch bei der thermischen Behandlung des dimeren 2-Methyl-o-benzochinols[1] erhielten wir das in seiner Konstitution zu I analoge 2-Acetylcyclopenten-(3)-on-(1) VI in gleicher Ausbeute.



VI



VII

Diese Verbindung zeigt dieselben, oben für I unter 1.—8. angegebenen, für β-Carbonylverbindungen charakteristischen Reaktionen mit Ausnahme von 6. Betr. Laugeneinwirkung s. folgenden Absatz.

VI ist wesentlich empfindlicher als I. Schon nach 2tägigem Stehen ist das Öl deutlich viskoser. Die Alkylierung unter denselben Bedingungen wie für I, die dort zu II führt, ergibt bei VI nicht das analoge Alkylierungsprodukt. Es ist wahrscheinlich, daß hier das Alkali eine Polymerisation beschleunigt. Für diese basenkatalysierte Polymerisation spricht auch die Umsetzung mit Pyridin/Essigsäureanhydrid. Man erhält hier wohl das zu III in seiner Analytik und im IR-Spektrum vollkommen analoge Enolacetat VII, aber in sehr geringer Ausbeute, während die Hauptmenge von VI verharzt.

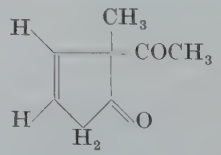
VII liefert bei der katalytischen Hydrierung, genau so wie III, unter Abspaltung von CH_3COOH an derselben Stelle, ein Dinitrophenylhydrazon VIII, das sich mit einem authentischen Dinitrophenylhydrazon des 2-Äthylcyclopentanons[8] im Schmp. und bei der Mischprobe als identisch erwies. Die Lage der Doppelbindung in VI folgern wir analog zu der in I.

Wenn also auch die Konstitution des thermischen Umwandlungsproduktes $C_8H_{10}O_2$, I, bewiesen ist, bleiben bestimmte Fragen noch ungelöst:

1. Wie ist der Mechanismus der Entstehung von I aus dem 2,3-Dimethyl-o-benzochinol?

2. Lassen sich aus der Tatsache, daß I auch aus dem dimeren o-Chinol gebildet wird, Schlüsse auf dessen Konstitution ziehen? Denn dieses entsteht sowohl bei der alkalischen Verseifung des 2,3-Dimethyl-o-benzochinolacetats als auch des 2,6-Dimethyl-o-benzochinolacetats[3].

Zu 1. Wie man auch in den Einzelheiten die Reaktion formuliert — sicheres ist darüber nicht bekannt —, muß man einen Platzwechsel einer der beiden Methylgruppen, z. B. der ursprünglich am C2 des o-Chinols gebundenen fordern. Denn sonst müßte eine Verbindung der Konstitution Ia, in der die Lage der Doppelbindung und der 4 H-Atome willkürlich ist, entstehen. Ia muß sich in charakteristischen Reaktionen von I unterscheiden.



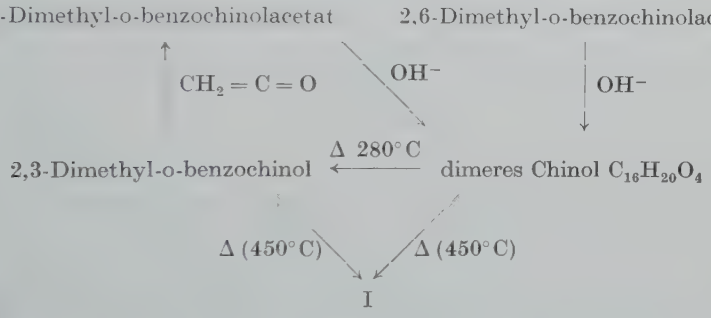
Ia

In welchem Stadium der thermischen Reaktion aber der Platzwechsel eintritt, ist unbestimmt. Aus dem bisherigen Versuchsmaterial läßt sich ein schlüssiger Beweis, daß zuerst eine Umlagerung zum 2,6-Dimethyl-o-benzochinol eintreten muß, aus dem die Bildung von I ohne Methylgruppenwanderung erfolgen kann, nicht ableiten. Auch die Bildung des

1,4-Dimethyl-2,3-dihydroxybenzols wäre am einfachsten durch eine retropinakolinartige Umlagerung des 2,6-Dimethyl-o-benzochinols zu erklären.

Zu 2. Die Verhältnisse liegen hier ziemlich kompliziert. Auf Grund der Tatsache, daß aus dem Dimeren durch Retrodienzerfall bei 200° C 2,3-Dimethyl-o-benzochinol entsteht, haben wir[3] das Dimere von diesem Monomeren abgeleitet.

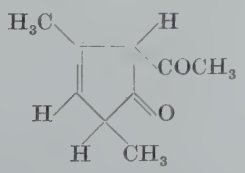
E. Adler, dem wir diese Ergebnisse vor dem Erscheinen der Arbeit[3] mitteilten, vertritt auf Grund von UV-Messungen die Meinung, daß in dem Dimeren die 2,6-Dimethylstruktur enthalten sei. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse der rein chemischen Versuche lassen sich in folgendem Schema zusammenfassen:



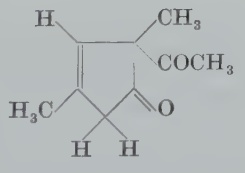
Man kann also nicht aus dem Ergebnis der Thermoreaktion des Dimeren Schlüsse auf seine Konstitution ziehen. Damit fällt aber auch die Hauptstütze, die wir für die Formulierung des Dimeren herangezogen haben — nämlich die Bildung des 2,3-Dimethyl-o-chinols — weg und die Frage nach der Konstitution des Dimeren bleibt offen.

Zum Schluß sei noch auf die Konstitution des beim Erhitzen auf 450° C aus dem 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol entstandenen Stoffes eingegangen.

Für das Reaktionsprodukt sind zwei Strukturen eines Acetyldimethylcyclopentenons IX und IXa möglich.



IX



IXa

Da die erhaltene Substanz die für die Verbindung I beschriebenen Reaktionen 3, 4, 5 und 7 gibt, ist die Formel IX wahrscheinlich. Es hätte also auch hier eine Wanderung einer Methylgruppe im gleichen Sinne, wie oben für I diskutiert, stattgefunden.

Die thermische Behandlung von 4-Methyl-p-benzochinol lieferte praktisch unverändertes Ausgangsmaterial. Das ist nicht verwunderlich, da ja die in den Ring eingebaute α-Ketolgruppierung fehlt.

Über die thermischen Umlagerungen an Chinolacetaten berichten wir demnächst. Für die Aufnahmen und Diskussion der IR-Spektren sind wir Herrn Dr. *J. Derkosch* zu Dank verpflichtet.

Der eine von uns, *E. Z.*, dankt der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für eine großzügig gewährte Subvention aus den Mitteln der *Seegen*-Stiftung.

Experimenteller Teil*

Durchführung der Pyrolyse

Die Pyrolyse wurde in allen Fällen gleich ausgeführt: In ein ca. 70 cm langes und 0,75 cm weites Rohr aus schwerschmelzbarem Glas, welches einseitig zugeschmolzen und am anderen Ende zu zwei Kugeln aufgeblasen war, wurden 3—4 g Substanz so eingebracht, daß sie sich ganz am zugeschmolzenen Ende befanden. Nach Anlegen des Wasserstrahlvakuums wurde das Glasrohr durch einen 20 cm langen, waagrechten, elektrischen Widerstandsofen geschoben. Der Ofen hatte im Inneren eine Temperatur von 440—450° C. In dem Maße, in dem der Ofen dann langsam und stetig (im Verlaufe von ca. 1 Stde.) über die Substanz geschoben wurde, destillierte die Ausgangsverbindung durch die Erhitzungszone und das Umlagerungsprodukt schlug sich im vorderen Teil des Rohres nieder. Nach dem Erkalten des Rohres wurden die Reaktionsprodukte mit Äther aus dem Rohr gespült und aufgearbeitet.

Umlagerung des dimeren Dimethyl-(2,3 oder 2,6)-o-benzochinols

2-Acetyl-5-methylcyclopenten-(3)-on-(1) (I): 18 g dimeres Dimethyl-o-benzochinol[3] wurden portionenweise der Pyrolyse unterworfen. Die vereinigten Reaktionsprodukte wurden nach dem Verdampfen des Äthers im Baronykolben im Vak. fraktioniert destilliert. 1. Fraktion: 60—78° C/0,1 Torr: gelbliches Öl (12 g). 2. Fraktion: 85—103° C/0,1 Torr: zähes Öl (3,5 g), welches zu einem beträchtlichen Teil kristallisierte. Im Rückstand blieb ein braunes, glasartiges, so gut wie undestillierbares Harz (ca. 2 g) zurück, welches nicht näher untersucht wurde.

Erneute Destillation der 1. Fraktion im Vak. aus einem Baronykolben ergab eine Hauptfraktion, die bei 71,7—73,5° C/0,1 Torr überging und als gelbliches, relativ leicht bewegliches Öl die reine Substanz I darstellte.

Ein geringer Nachlauf wurde mit der 2. Fraktion der ersten Destillation vereinigt. Ausb. an I: 9 g (50% d. Th.); $n_D^{20} = 1{,}515$.

Die gaschromatographische Untersuchung einer mit Aceton verd. Probe von I an einer Celitsäule (4,2 g Hochvakuumöl F der Firma Leybold [Köln] auf 15 g Celit, Säulendurchmesser 8 mm, Länge 182 cm, Säulentemp. 166° C,

* Sämtliche Schmp.-Bestimmungen wurden im *Kofler*-Apparat (Thermometer-Ablesung) ausgeführt. Die Destillationen und Sublimationen wurden, wenn nicht anders angegeben, im Kugelrohr durchgeführt. Alle Kugelrohrdestillations- -bzw. -sublimationstemperaturen wurden als Badtemp. angegeben.

Trägergas: Stickstoff) ergab neben einer verschwindend kleinen Verunreinigung ein großes Hauptmaximum. Hieraus ging hervor, daß es sich um eine einheitliche Substanz handelte.

$C_8H_{10}O_2$ (138,16). Ber. C 69,54, H 7,30. Gef. C 70,06, H 7,68.

Bei längerem Stehen (3 Monate) hatte sich I verändert. Eine Destillation gab als Hauptfraktion (ca. 80%) ein zähflüssiges, gelbes Öl, das bei wesentlich höherer Temp. (120—160° C/0,01 Torr) überging. Es wurde noch nicht näher untersucht.

Die erneute Destillation der 2. Fraktion aus einem Baronykolben im Vak. ergab neben einem Vorlauf, der aus 1 g I bestand, eine Hauptfraktion, die bei 96—103° C/0,1 Torr überging und zu einem erheblichen Teil kristallisierte. Rohausbeute bezogen auf $C_8H_{10}O_2$: 11% d. Th.

Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther zeigte die Verbindung einen Schmp. von 102—104° C. Ausb. an Reinprodukt 4% d. Th.

Da sich eine Lösung der Substanz in absol. Äther auf Zugabe von Ag_2O tiefrot färbte (o-Chinon), mußte es sich um ein Brenzcatechin handeln. Von den vier möglichen Isomeren weist nur das 3,6-Dimethylbrenzcatechin einen Schmp. von 104° C auf[5].

Umlagerung des 2,3-Dimethyl-o-benzochinols

0,3 g 2,3-Dimethyl-o-benzochinol[3] wurden, wie oben beschrieben, der thermischen Behandlung unterworfen. Das Reaktionsprodukt destillierten wir im Kugelrohr und erhielten als Hauptfraktion ein gelbliches Öl in 50% Ausbeute, welches bei 75—85° C/10 Torr überging und bei der Acetylierung mit Pyridin/Essigsäureanhydrid ein Acetylprodukt lieferte, welches einen Schmp. von 62—63° C zeigte. Im Gemisch mit III (S. 102) ergab sich keine Depression.

Konstitutionsbestimmung von I

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden mit dem aus dem dimeren Dimethyl-o-benzochinol erhaltenen Produkt (I) durchgeführt.

Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gab nach mehrstdg. Stehen aus alkohol. Lösung einen orange gefärbten Niederschlag. Abfiltriert und zweimal mit Äthanol einige Zeit ausgekocht, zeigte die Substanz einen Zersetzungspunkt von 235—240° C. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton lag der Zersetzungspunkt bei 245—250° C.

$C_{20}H_{18}N_8O_8$ (498,40). Ber. C 48,21, H 3,61, N 22,45.
Gef. C 48,71, H 3,72, N 22,05.

Bei der *Hydrierung* nahmen 396 mg I in reinem Äthanol mit einem 10proz. Pd/C-Katalysator 165 ml H_2 (2,4 Mol) auf. Das Hydrierungsprodukt war ein uneinheitliches, terpenartig riechendes, farbloses Öl.

Bei der Behandlung mit 5proz. NaOH wurden 0,2 g I 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die mit 2n H_2SO_4 angesäuerte Lösung wurde ausgeäthert. Destillation des Extraktionsproduktes ergab ein bei 50—60° C/0,1 Torr übergehendes, gelbliches Öl (N) (Ausb. 75% d. Th.). Als Rest blieb ein braunes, undestillierbares Harz zurück. Das Destillat lieferte mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin aus alkohol. Lösung einen orange gefärbten, sich bei 232—240° C zersetzenden Niederschlag.

Das Acetylderivat dieses Öles (N) erwies sich im Mischschmp. als identisch mit III.

Mit Eisen(III)-chlorid (verd. wäßrige Lösung) gab eine sehr verd. neutrale Lösung von I in Alkohol eine tief kirschrote Färbung.

Zur *Darstellung eines Kupfersalzes* von I wurde dessen äther. Lösung einige Min. mit einem Überschuß konz. wäßriger $Cu(OAc)_2$-Lösung geschüttelt. Das entstandene, olivgrüne Kupfersalz wurde abgesaugt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Zersp. 195—205° C.

Zur *Methylierung* wurden analog der Vorschrift von *G. Vavon* und *A. Horeau*[8] 2 g I in einer Mischung von 2 ml Methanol, 0,5 g NaOH und 2,5 ml Wasser gelöst und mit 2,5 ml Methyljodid gut durchgeschüttelt. Das Gemisch blieb 2 Tage verschlossen bei Zimmertemp. stehen. Nach dem Verjagen des überschüssigen Methyljodids und Methanols im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden dreimal mit 15proz. KOH, einmal mit verd. H_2SO_4 und einmal mit gesätt. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die Vakuumdestillation des Rückstandes der äther. Lösung gab ein bei 60—70° C/0,5 Torr übergehendes, farbloses, terpenartig riechendes *Öl II*, das mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion lieferte. II löste sich nicht in Natronlauge, setzte sich aber mit NaJO um. Ausb. an II: 50% d. Th.

Darstellung von III: 2 g I wurden mit 20 ml Acetanhydrid und 5 ml absol. Pyridin über Nacht verschlossen bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids und Pyridins im Vak. in eine Kühlfalle ging bei 100 bis 120° C/0,1 Torr III als ein gelbes Öl über, das beim Anreiben kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (unter Kühlung in einer CO_2/C_2H_5OH-Kältemischung) hatte III einen Schmp. von 61—63° C, war unlöslich in verd. NaOH und gab keine $FeCl_3$-Reaktion. Die Ausb., bezogen auf umgesetztes I, betrug 45% d. Th. (20% des Ausgangsmaterials konnten unverändert zurückgewonnen werden).

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,20). Ber. C 66,65, H 6,72. Gef. C 66,77, H 6,73.

Zur *sauren Verseifung* wurden ca. 0,1 g III 1 Stde. mit 5proz. H_2SO_4 unter Rückfluß erhitzt. Die Extraktion mit Äther ergab in fast quantitativer Ausb. ein bei 50—60° C/0,1 Torr übergehendes Öl, das dieselbe kirschrote $FeCl_3$-Reaktion wie I ergab. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstand ebenfalls ein orange gefärbter Niederschlag, der sich nach Reinigung bei 235 bis 240° C zersetzte.

Zur *alkalischen Verseifung* wurden 0,25 g III 20 Min. mit 5proz. NaOH unter Rückfluß erhitzt, mit 2n H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherextrakt lieferte bei 60—70° C/0,1 Torr ein gelbliches Öl, das durch $FeCl_3$-Reaktion sowie Umsetzung mit *Bradys* Reagens als I identifiziert wurde.

Hydrierung: 398 mg III wurden in 50 ml reinem neutralen Äthanol mit Pd-Mohr als Katalysator hydriert und nahmen in 3 Stdn. 2,1 Mol H_2 auf. 12,5 ml der aushydrierten Lösung wurden unter den nötigen Vorsichtsmaßnahmen abgenommen und verbrauchten bei der Titration (Phenolphthalein) 2,0 ml n/10 NaOH. Daraus ergibt sich, daß 36% des eingesetzten Acetats III

bei der Hydrierung Essigsäure abspalteten. Bei der Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators der Alkohol(D) auf dem Wasserbad langsam abdestilliert. Das zurückbleibende farblose, terpenartig riechende Öl gab mit *Brady*s Reagens aus Alkohol leuchtend rote Kristalle IV, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und einmaligem Sublimieren im Hochvak. bei 120—125° C/0,005 Torr einen Schmp. von 194—195° C aufwiesen.

$C_{14}H_{16}N_4O_4$ (304,29). Ber. C 55,25, H 5,30. Gef. C 55,26, H 5,27.

Der abdestillierte Alkohol D (s. oben) wurde ebenfalls mit *Brady*s Reagens versetzt. Nach weitgehendem Einengen fiel das orange gefärbte 2,4-Dinitrophenylhydrazon V aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser und viermaligem Sublimieren im Hochvakuum bei 110 bis 120° C/0,001 Torr einen Schmp. von 185—187° C aufwies.

$C_{14}H_{18}N_4O_4$ (306,31). Ber. C 54,89, H 5,92. Gef. C 54,79, H 5,81.

Hydrierung von II und Abbau mit NaJO: 1,02 g II nahmen in 150 ml reinem Äthanol mit Pd-Mohr in 4 Stdn. 1,2 Mol H_2 auf. Von der aushydrierten Lösung wurde der Katalysator abfiltriert und der Alkohol auf dem Wasserbad langsam abdestilliert. Der farblose ölige, campherartig riechende Rückstand ging im Vak. bei 80° C/10 Torr einheitlich über.

0,5 g dieses Hydrierungsproduktes wurden in 80 ml 2n NaOH suspendiert und unter gutem Rühren solange festes Jod in kleinen Portionen hinzugegeben, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar war (Geruch). Das ausgefallene CHJ_3 wurde abfiltriert (Ausb. 60% d. Th.) und überschüssiges Hypojodit durch $NaHSO_3$ zerstört. Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 (1 : 1) wurde die Lösung 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Extraktes kristallisierte teilweise. Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und zweimal mit kaltem Benzol gewaschen. Nach viermaligem Umkristallisieren (zweimal aus Benzol, zweimal aus 10proz. wäßr. HCl) hatte die Substanz einen Schmp. von 138—142° C. Der Mischschmp. mit einer authentischen Probe von meso-α,α'-Dimethyladipinsäure[9] zeigte keine Depression.

Einwirkung von Ozon auf III: 0,7 g III wurden in 20 ml Äthylchlorid gelöst und 30 Min. lang bei —30° C elektrolytisch entwickeltes 15proz. Ozon* eingeleitet. Wegen der Resistenz von III gegen Ozon wurde weitere 40 Min. bei 0° C und schließlich noch 45 Min. ohne Kühlung ozonisiert. Ein paar Tropfen der Reaktionslösung auf einem Uhrglas hinterließen einen farblosen kristallinen Rückstand, der bei ca. 80—90° C schmolz und wahrscheinlich das Ozonid darstellt. Die Reaktionsmischung verdünnten wir nach Vertreibung des überschüssigen Ozons durch Stickstoff mit 30 ml Äthylchlorid und hydrierten sie über Nacht (Katalysator: 10proz. Pd/C). Hierbei wurde die Temp. zunächst auf −50° C gehalten; sie stieg dann langsam auf + 15° C. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators verjagte man das Äthylchlorid und erhielt einen hellgelben, öligen, stechend riechenden Rückstand. Von diesem untersuchten wir eine kleine Probe gaschromatographisch (genau so wie S. 100) bei einer Säulentemperatur 100° C. Durch ein Vergleichschromatogramm konnte einwandfrei Acetanhydrid nachgewiesen werden.

Der Rest wurde mit einer Mischung von 5 ml Methanol, 1,5 ml 30proz. H_2O_2 und 2 ml 10proz. NaOH versetzt. Dabei trat eine vorübergehende Gelbfärbung und deutliche Erwärmung auf. Wir fügten noch solange 10proz. NaOH hinzu, bis die Lösung alkalisch reagierte und zerstörten die letzten

* *H. Boer*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 1020 (1951).

Reste des Wasserstoffperoxyds mit MnO_2. Nach dem Filtrieren und Ansäuern mit 2n H_2SO_4 destillierten wir solange im Wasserdampfstrom unter vermindertem Druck, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Letzteres verbrauchte bei der Titration 15,3 ml n/2 NaOH; dies entspricht 2 Mol Essigsäure pro Mol III. Diese verdanken ihre Entstehung dem gebildeten Acetanhydrid. Der Ätherrückstand lieferte bei der nachfolgenden Destillation bei 80—90° C/0,1 Torr zu etwa 60% ein farbloses, nicht kristallisierbares Öl III b, das nicht CO_2 abspaltete. Wir brachten III b in die wäßrige Phase zurück, aus der es beim Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde. Den darin gelösten Äther vertrieb man durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad. Ein aliquoter Teil der wäßrigen Probe zeigte folgende Reaktionen:

a) Entfärbung von $KMnO_4$-Lösung in der Kälte.

b) Aufnahme von Br_2 (aus Bromwasser). Das dabei durch Ausschütteln mit Äther und nachfolgende Destillation (110° C/0,05 Torr) gewonnene Produkt gab eine positive Beilsteinprobe.

Daraus zogen wir den Schluß, daß in III b noch eine C=C-Bindung vorlag. Wir versetzten deshalb die restliche wäßrige Lösung von III b mit Na_2CO_3 bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Nach kurzem Aufkochen (1—2 Min.) mit einem geringen Überschuß an $KMnO_4$ zerstörten wir den Überschuß des Oxydationsmittels mit H_2S-Wasser. Nach dem Filtrieren (unter wiederholtem Nachwaschen mit warmer Na_2CO_3-Lösung) wurde das Filtrat auf 100 ml eingeengt und mit 2n H_2SO_4 angesäuert. Die Extraktion mit Äther ergab ein kristallines Reaktionsprodukt, welches hauptsächlich aus Oxalsäure bestand, die bei schwachem Erwärmen auf 50—60° C im Hochvakuum zum größten Teil absublimierte. Der zurückbleibende, teilweise kristalline Rückstand III c zeigte folgendes Verhalten beim Schmelzen: Bei 70—120° C schmolz ein großer Teil der Kristalle und bei 145—150° C begann eine starke Gasentwicklung, die auf Decarboxylierung hinwies.

Ein Papierchromatogramm von III c (absteigend, 8 Stdn. Laufzeit), welches mit einem Gemisch n-Butanol/Ameisensäure/Wasser (4:1:5)[11] entwickelt wurde, zeigte nach der Markierung mit 4-Methylumbelliferon (Fluoreszenzlöschung)[12], daß weder Malonsäure, noch Methylmalonsäure, sondern eine Säure mit kleinerem R_F-Wert vorlag. Wir vermuteten, daß noch eine hydrophile Gruppe vorhanden sein müßte und in III c Methyltartronsäure enthalten sein könne. Ein neues Papierchromatogramm, welches genau wie oben angesetzt wurde, zeigte, daß die Abbausäure den gleichen R_F-Wert (0,53) aufwies wie Methyltartronsäure. Zur Sicherung dieses Befundes trugen wir III c und Methyltartronsäure auf ein Papier auf und ließen 24 Stdn. bei Zimmertemp. an der Luft hängen. In dieser Zeit sublimierte die noch vorhandene Oxalsäure aus III c ab. Beim Erhitzen auf 160° C (12 Min. im Trockenschrank) war Abspaltung von CO_2 und Bildung von Milchsäure aus der Methyltartronsäure zu erwarten. Eine nach dem Erhitzen an dritter Stelle aufgetragene authentische Milchsäure zeigte den gleichen R_F-Wert (0,71) wie die beiden bei der Decarboxylierung entstandenen Säuren. Die Entfernung der Oxalsäure ist deshalb notwendig, weil diese die Milchsäure bei der für die Decarboxylierung eingehaltenen Temp. (160—170° C) zersetzt: [$CH_3CH(OH)—COOH \rightarrow CH_3CHO + HCOOH$]. Auf einem Chromatogramm, bei dem wir unmittelbar nach dem Auftragen von III c die Decarboxylierung vornahmen, ließ sich überhaupt keine Säure nachweisen.

[11] *F. Cramer*, Papierchromatographie, 4. Aufl. (1958) S. 157.

[12] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Mikrochim. Acta [Wien] **40**, 202, 383 (1953).

Bei der Bildung der Methyltartronsäure im Verlaufe des soda-alkalischen $KMnO_4$-Abbaues tritt sehr wahrscheinlich die α-Formylpropionsäure als Zwischenstufe auf. Denn bei der Behandlung von α-Formylpropionsäureester[13] mit $KMnO_4$ in verd. Sodalösung erhielten wir ebenfalls Methyltartronsäure, die wir auf die gleiche Art papierchromatographisch nachweisen konnten. Bei der Permanganatoxydation der Methylmalonsäure hingegen gelang es uns nicht, Methyltartronsäure als Reaktionsprodukt zu identifizieren.

Umlagerung des dimeren 2-Methyl-o-benzochinols

5 g dimeres 2-Methyl-o-benzochinol erhitzten wir wie oben beschrieben. Das dunkelgelbe, relativ leicht bewegliche Öl, das als Reaktionsprodukt anfiel, wurde zweimal im Barony-Kolben im Vak. der fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei der ersten Trennung sammelten wir die bei 40–55° C/0,1 Torr übergehenden Anteile als Hauptfraktion. Die zweite Destillation lieferte VI als ein bei 39—42° C 0,05 Torr übergehendes, hellgelbes, leicht bewegliches Öl, das denselben Geruch aufweist wie I. Ausb. 50% d. Th.

Konstitutionsbestimmung von VI

Die folgenden Reaktionen führten wir mit VI, genauso wie oben für die Verbindung I beschrieben, aus.

Beim Versetzen mit *Bradyschem* Reagens bildet sich sofort ein tief-orange gefärbter Niederschlag VI a. Nach dem Abfiltrieren und mehrmaligen Auskochen desselben mit C_2H_5OH — VI a ist in C_2H_5OH fast unlöslich — zeigte die Substanz einen Schmp. von 230—235° (Zers.).

$C_{19}H_{16}N_8O_8$ (484,4). Ber. N 23,13. Gef. N 22,6.

Beim Versetzen einer kleinen Probe von VI mit wäßriger Hypojodit-Lösung fällt CHJ_3 aus.

Mit einer absol. alkohol. Lösung von $FeCl_3$ geben schon Spuren von VI eine intensiv kirschrote Färbung.

Beim Schütteln mit gesättigter $(CH_3COO)_2Cu$-Lösung entsteht ein graugrünes Kupfersalz. Nach dem Umkristallisieren aus H_2O lag der Schmp. bei 198—206° C (Zers.).

Zur Acetylierung ließen wir 2 g von VI mit 10 ml Acetanhydrid und 2,5 ml absol. Pyridin über Nacht verschlossen bei Zimmertemp. stehen. Von dem dunkelrotbraun gefärbten Reaktionsgemisch wurde das überschüssige Acetanhydrid und Pyridin im Hochvak. abdestilliert. Anschließend ging bei 100—120° C/0,05 Torr ein gelbliches Öl über, das nicht kristallisierte und mit Eisenchlorid nur eine schwache Gelbgrünfärbung lieferte. Dieses Öl stellt das rohe Acetylierungsprodukt VII dar. Ausb. ca. 10% d. Th. Der undestillierbare, dunkelgefärbte Rückstand wurde verworfen. Die eine Hälfte dieses Rohproduktes unterwarfen wir einer erneuten Destillation. Ungefähr 50% wurden bei 50—60° C/1 Torr als farbloses Öl übergetrieben. Der Rückstand kristallisierte nach zweitägigem Stehen. Die Substanz wurde auf Ton abgepreßt und zweimal aus Petroläther unter Eiskühlung umkristallisiert. Schmp. der farblosen Kristalle 60—63° C. Das IR-Spektrum glich völlig dem von III. Hieraus geht hervor, daß es sich um die reine Verbindung VII handelt.

$C_9H_{10}O_3$ (166,2). Ber. C 65,04, H 6,07. Gef. C 65,05, H 6,31.

---

[13] *W. Wislicenus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2934 (1887).

Die Verseifung mit 10proz. H_2SO_4 lieferte wieder VI, welches die erwartete $FeCl_3$-Reaktion gab.

Da vom schmelzpunktsreinen VII nur 15 mg erhalten werden konnten, führten wir die Hydrierung unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie für III auf S. 102 angegeben wurden, mit ca. 50 mg des öligen Rohproduktes von VII durch. Von der filtrierten Hydrierungslösung destillierten wir den Alkohol auf dem Wasserbad langsam ab. Da das Äthylcyclopentanon leicht flüchtig ist, wurde das Destillat mit *Brady*s Reagens versetzt und die Lösung wiederum weitgehend eingeengt.

Über Nacht kristallisierte VIII in orange gefärbten Kristallen aus der alkohol. Lösung aus und wies nach dem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser und Sublimieren bei 100—110° C/0,005 Torr einen Schmp. von 156—161° C auf. Der Mischschmp. mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon eines auf eindeutigem Wege dargestellten 2-Äthylcyclopentanons-(1)[8] zeigte keine Depression.

Thermische Behandlung von 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol

0,8 g 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol wurden, wie beschrieben, der Pyrolyse unterworfen. Durch mehrmalige Destillation wurde aus dem Reaktionsgemisch IX als gelbes, bei 75—85° C/1 Torr übergehendes Öl in ca. 70% Ausb. erhalten. IX zeigte mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin, Kupferacetat, Eisen(III)-chlorid und Ammoniak sowie verd. NaOH dieselben Reaktionen wie I. Mit Pyridin/Acetanhydrid bildet sich unter denselben Bedingungen wie oben das entsprechende Enolacetat als farbloses Öl, das bei der Hydrierung ein mit Alkohol übergehendes Cyclopentanon lieferte. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazin dieses Cyclanons schmolz uneinheitlich und zersetzte sich bei der Sublimation im Hochvak.

Thermische Behandlung des 4-Methyl-p-benzochinols

0,7 g 4-Methyl-p-benzochinol wurden nach der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Das erhaltene, durch Destillation und Umkristallisation aus Äther/Petroläther gereinigte, farblos kristallisierende Reaktionsprodukt hatte einen Schmp. von 74—77° C und zeigte in einer Mischung mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 85% d. Th.

Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 12. Mitt.:

Reaktionen zur Gewinnung von 10-(γ-Methylpiperazinyl-propyl)-phenthiazin

Von

O. Hromatka, G. Stehlik und **F. Sauter**

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 18. Dezember 1959)

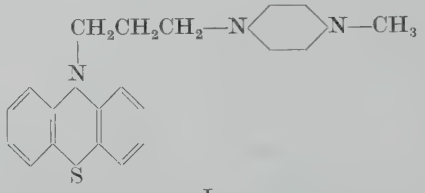
Zur Gewinnung von 10-(γ-Methylpiperazinyl-propyl)-phenthiazin wurden folgende Reaktionswege untersucht:

1. Darstellung und Reduktion des entsprechenden Urethans.
2. Umsetzung des 10-(γ-Brompropyl)-phenthiazins mit polymerem Methylenpiperazin nach Ausführung einer Reihe von Versuchen an Modellverbindungen.
3. Isolierung des nach 2. erhaltenen Methylpiperazinyl-propyl-phenthiazins durch Abtrennung der gleichzeitig entstandenen Nor-Verbindung über deren Dithiocarbamat.
4. Methylierung der NH-Verbindung zum erwünschten Endprodukt durch Reduktion des CS_2-Adduktes mit $LiAlH_4$ nach einem Vorversuch am Monomethylpiperazin.
5. Verallgemeinerung dieser Methylierungsmethode für einfache sekundäre Amine durch Reduktion der innerkomplexen Metallsalze der entsprechenden Dithiocarbaminsäuren mit $LiAlH_4$.

Phenthiazinderivate, welche in 10-Stellung einen Rest mit basischer Substitution tragen, stehen seit mehreren Jahren im Blickpunkt der pharmakologischen Forschung und klinischen Praxis, da sich derartige Verbindungen auf verschiedenen medizinischen Anwendungsgebieten als überaus günstig und erfolgversprechend erwiesen haben. Synthesewege zu einer größeren Anzahl von Vertretern dieser Substanzklasse bilden den Inhalt der bisherigen Publikationen dieser Reihe[1]. In Fortsetzung dieser

[1] Letzte Publikation dieser Reihe (11. Mitt.): *O. Hromatka, E. Preininger* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **89**, 817 (1958).

Arbeitsrichtung konzentriert sich jetzt unser Interesse vor allem auf das 10-(γ-Methylpiperazinyl-propyl)-phenthiazin



I

dessen Darstellung[2, 3] und pharmakologische Eigenschaften[4] schon früher beschrieben wurden. Diese Verbindung verdient besonders deshalb großes Interesse, weil sie in eingehenden Untersuchungen von *Hippius* und *Kanig*[5] mit anderen im Handel befindlichen Phenthiazinderivaten verglichen und bezüglich ihrer Anwendung in der Psychiatrie besonders günstig beurteilt wurde. *Hippius* und *Kanig* unterscheiden nämlich nach der Art der Seitenkette verschiedene Gruppen von basisch substituierten Phenthiazinderivaten, von denen sie die Piperazinylpropylverbindungen als die heute therapeutisch wirksamsten bezeichnen; innerhalb dieser Gruppe geben die Autoren der Verbindung I auf Grund der guten Verträglichkeit auch bei höchster Dosierung den Vorzug.

Es ist daher verständlich, daß neue Wege zur Synthese von I angestrebt wurden. In der vorliegenden Arbeit sollen die Untersuchungen besprochen werden, die auf einen Ersatz des N-Methylpiperazins durch andere Ausgangsmaterialien abzielen.

So war es z. B. vor allem naheliegend, das von uns schon früher[6] aus 10-(γ-Brompropyl)-phenthiazin und N-Carbäthoxy-piperazin gewonnene 10-(Carbäthoxypiperazinyl-propyl)-phenthiazin zur gewünschten Verbindung I zu reduzieren, was sich z. B. mittels $LiAlH_4$ in guter Ausbeute durchführen ließ.

Es war ferner von Interesse, festzustellen, inwieweit polymeres Methylenpiperazin, das bei der Darstellung von N-Methylpiperazin als leicht zugängliches Zwischenprodukt auftritt, selbst als Ausgangsmaterial zur Umsetzung mit 10-Halogenalkylphenthiazinen in Frage kommt.

Auf Grund der Arbeiten von *Böhme* und *Kreutzkamp*[7] sowie von *Böhme*

---

[2] *O. Hromatka, F. Sauter* und *I. Grass*, Mh. Chem. **88**, 56 (1957).

[3] *O. Hromatka, F. Sauter* und *L. H. Schlager*, Mh. Chem. **88**, 193 (1957).

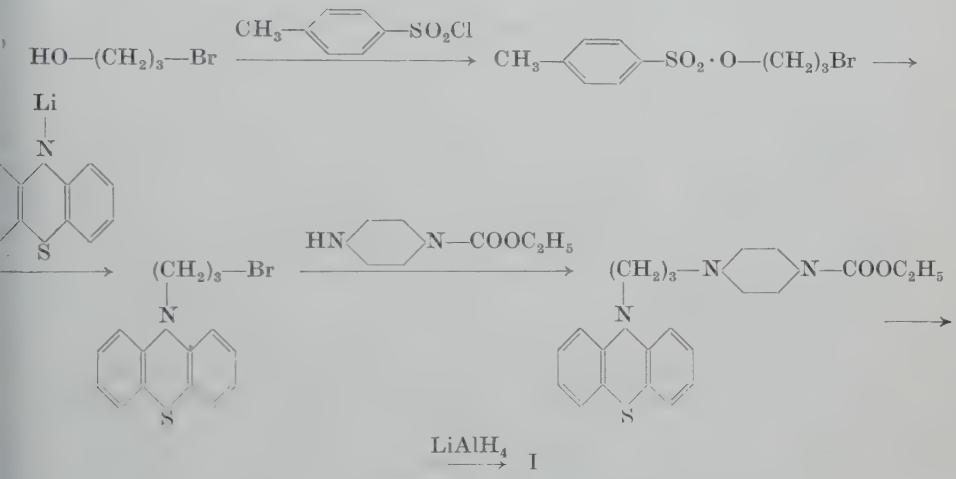
[4] *O. Nieschulz, I. Hoffmann* und *K. Popendiker*, Arzneimittel-Forsch. (Drug Res.) **8**, 199 (1958).

[5] *H. Hippius* und *K. Kanig*, Fortschr. Neurol. Psychiatr. **26**, Heft 10/11 (1958).

[6] *O. Hromatka* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **88**, 242 (1957).

[7] *H. Böhme* und *N. Kreutzkamp*, Naturwiss. **40**, 340 (1953).

und *Lehners*[8] konnte es von allem Anfang als wahrscheinlich angesehen werden, daß bei der Behandlung von polymerem Methylenpiperazin mit Alkylhalogeniden in wäßrigem Äthanol keine polymeren quartären Verbindungen entstehen würden. Diese Autoren zeigten nämlich, daß die Bildung quartärer Salze aus Methylendiamin-derivaten zwar grundsätzlich durchführbar ist, daß aber die entstandenen Verbindungen gegen auch nur in Spuren vorhandene hydrolysierende Agentien instabil sind.



Reaktionsschema A

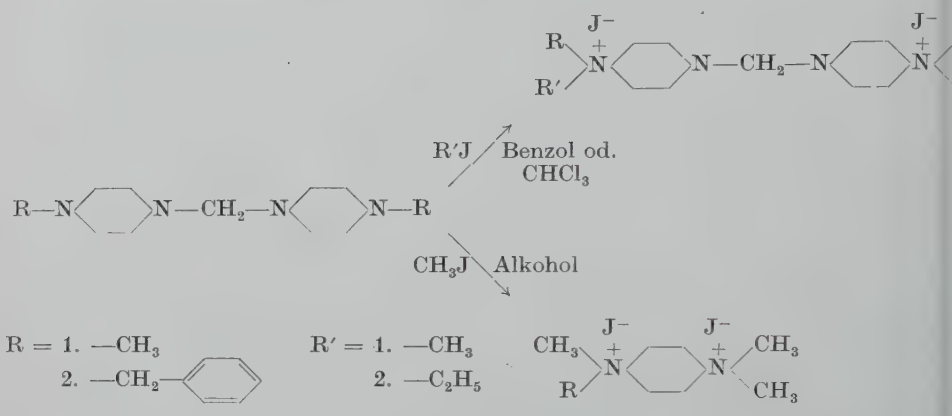
Andererseits sind die zur Darstellung von primären Aminen vielfach gewonnenen quartären Salze des Urotropins, welche formal ebenfalls in diese Substanzklasse zu rechnen sind, von verschiedenen Autoren, z. B.[9, 10, 11] als unter milden hydrolysierenden Bedingungen durchaus stabil beschrieben worden.

Eigene Versuche zur Bildung quartärer Salze von Modellverbindungen auf Piperazinbasis, wie Bis-methylpiperazinyl-methan oder Bis-benzylpiperazinyl-methan, unter Verwendung von Benzol oder Chloroform als Lösungsmittel, ergaben jeweils diquartäre Salze mit den tertiären, der CH_2-Brücke benachbarten N-Atomen. Diese Salze waren dementsprechend gegen wäßrigen Alkohol stabil.

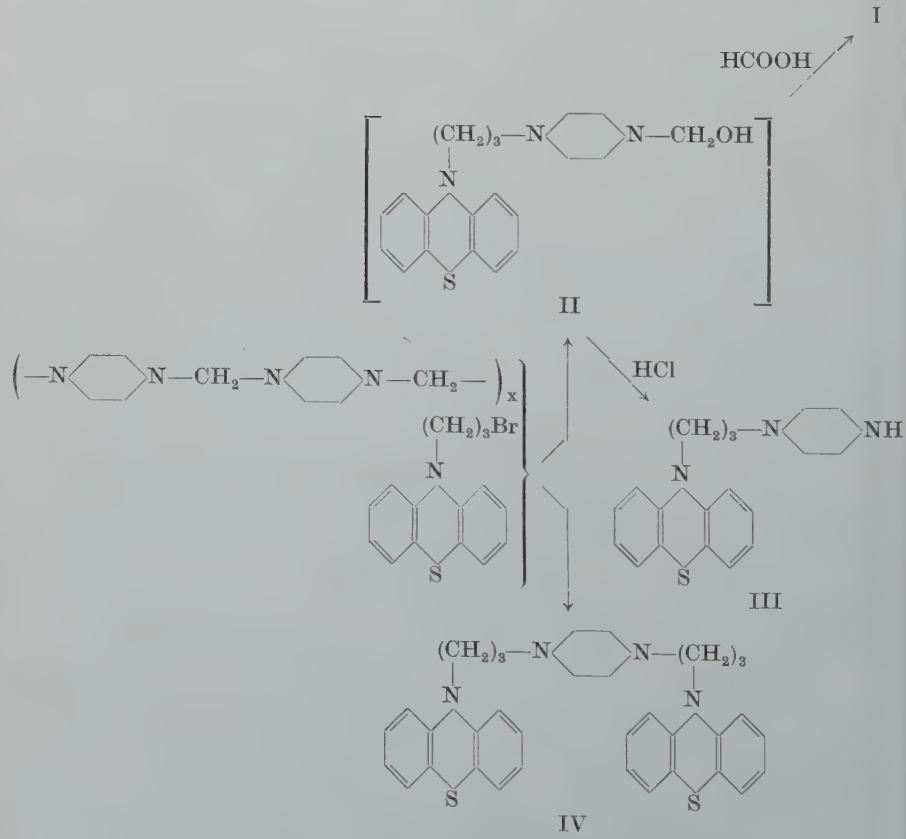
In den genannten Lösungsmitteln konnten diese Modellsubstanzen auch unter Verwendung eines großen Alkylhalogenidüberschusses nicht in tri- oder tetraquartäre Salze verwandelt werden.

---

[8] *H. Böhme* und *W. Lehners*, Ann. Chem. **595**, 169 (1955).
[9] *A. Wohl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1840 (1886).
[10] *C. Mannich* und *F. L. Hahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1542 (1911).
[11] *A. Galat* und *G. Elion*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3585 (1939).



Reaktionsschema B



Reaktionsschema C

Da bei allen diesen Reaktionen unserer Modellverbindungen in 96proz. Alkohol die quartären Produkte der entsprechenden Spaltstücke ebenso auftraten wie bei der Umsetzung von polymerem Methylenpiperazin mit Alkyl- und Aralkylhalogeniden, hatten wir also zu untersuchen, wie diese Ergebnisse für die Herstellung der Verbindung I aus polymerem Methylenpiperazin und 10-(γ-Brompropyl)-phenthiazin ausgenutzt werden könnten.

In Analogie zum Reaktionsschema von *Böhme* und *Kreutzkamp*[7] hatten wir die N-Methylolverbindung II (siehe Reaktionsschema C) mindestens als instabiles Zwischenprodukt zu erwarten. Dessen Hydrierung mit Ameisensäure müßte dann zu I führen, wie auch polymeres Methylenpiperazin mit Ameisensäure in Monomethylpiperazin übergeführt wird[12]. In der Praxis war aber die Ausbeute an I nur unbedeutend, weil bei dieser Reaktion durch Hydrolyse der Methylolverbindung II hauptsächlich die Nor-verbindung III entstand. Daher wurde in der Folge mittels Salzsäure direkt zu III hydrolysiert. Tatsächlich konnte die Verbindung III präparativ in guter Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch gewonnen werden. Als Nebenprodukt entstand immer in kleiner Menge das N,N′-Bis-(γ-phenthiazinyl-propyl)-piperazin (IV).

Aus diesem Resultat ergab sich naturgemäß die Aufgabe, die Norverbindung III möglichst quantitativ aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren und durch Methylierung in die Verbindung I überzuführen.

Die schon 1955 von *Dannley* und Mitarb.[13] sowie von *Knabe*[14] als besonders vorteilhafte Methode zur Einführung der Methylgruppe in sekundäre Amine empfohlene Bildung der Urethane und ihre Reduktion mit $LiAlH_4$ war zwar in unserem Spezialfall — wie eingangs beschrieben — leicht durchführbar, doch schien uns der Ersatz der Carbäthoxyverbindung gegen ein leichter erhältliches, ähnlich reagierendes Produkt wünschenswert.

Wie durch Modellversuche gezeigt werden konnte, bieten die aus sekundären Basen mit CS_2 erhältlichen Dithiocarbamate die Möglichkeit einer einfachen und quantitativen Abtrennung von tertiären Basen, besonders, wenn zu diesem Zweck die in Wasser schwer löslichen innerkomplexen Metallsalze hergestellt werden[15]. Diese sind auf Grund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln leicht mit $LiAlH_4$ zu den entsprechenden Methylaminen reduzierbar.

So konnte durch Umsetzung mit CS_2 aus dem nach Schema C erhal-

---

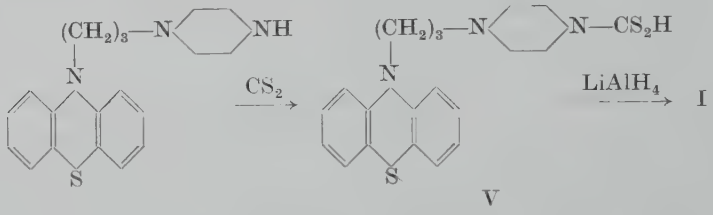
[12] *H. Morren*, D. B. P. 867 245 (25. 11. 1950); Chem. Zbl. **1953**, 8460.

[13] *R. L. Dannley*, *M. Lukin* und *J. Shapiro*, J. Org. Chem. **20**, 92 (1955).

[14] *J. Knabe*, Arch. Pharmaz. **288**, 469 (1955).

[15] I. G.-Farbenindustrie Akt. Ges., Erf. *E. Sörensen*, D. R. P. 448 632 (14. 3. 1925); Chem. Zbl. **1927** II, 2114.

tenen Basengemisch die Verbindung III als Dithiocarbamat isoliert und mittels $LiAlH_4$ in guter Ausbeute zu I reduziert werden.



(als inneres Salz)

Reaktionsschema D

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, im Schmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert.

1. Zu Reaktionsschema A

p-Toluolsulfonsäure-γ-brompropylester

Zu einer Mischung von 60,1 g Tosylchlorid und 84,0 g Trimethylenbromhydrin wurden 94,4 ml 5n NaOH unter Eiskühlung und Rühren so zugetropft, daß die Temperatur zwischen 8 und 15° blieb. Dann wurde 45 Min. weitergerührt, anschließend 60,0 g Tosylchlorid eingetragen und weitere 94,4 ml 5n NaOH zugetropft. Nach 6 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde der Ester ausgeäthert, der Extrakt mit ca. 20proz. NaOH und Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach einem Vorlauf von 130—140° bei 10^{-3} Torr destillierten 91,0 g des Produktes bei 140—142° und 10^{-3} Torr.

10-(γ-Brompropyl)-phenthiazin

Aus 25,0 g Butylbromid und 3,1 g Lithium wurde Butyllithium hergestellt und dieses mit 25,0 g Phenthiazin zu Phenthiazinlithium umgesetzt. Zu dessen absol. äther. Suspension wurde im Verlauf von 1 Stde. eine Lösung von 32,2 g p-Toluolsulfonsäure-γ-brompropylester in 25 ml absol. Äther unter Eiskühlung und Rühren in N_2-Atmosphäre zugetropft und über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach Zusatz von 25 ml Äther wurde mit Wasser zersetzt und die Ätherlösung nach Trocknen über Na_2SO_4 eingedampft. Nach Umkristallisation aus Äthanol Nadeln vom Schmp. 70—71°.

10-(γ-Carbäthoxypiperazinyl-propyl)-phenthiazin

10,0 g 10-(γ-Brompropyl)-phenthiazin, 12,5 g N-Carbäthoxypiperazin und 0,5 g Cu-Pulver wurden in 50 ml absol. Toluol eingetragen und 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene Base wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit n HCl und Ausäthern der alkalisch gemachten sauren Extrakte isoliert. Die beim Abdampfen des Äthers zurückbleibende ölige Rohbase erstarrte nach einigem Stehen und wurde aus wäßrigem Aceton umkristallisiert; rosa Kristalle, Schmp. 95,5 –96,5°. Ausb. an umkrist. Base: 11,0 g.

$C_{22}H_{27}N_3OS$. Ber. C 66,47, H 6,85, N 10,57.
Gef. C 66,57, 66,72, H 6,74, 6,84, N 10,62, 10,65.

10-(γ-Methylpiperazinyl-propyl)-phenthiazin

1,5 g $LiAlH_4$ wurden 30 Min. in 250 ml absol. Äther gerührt, bei Zimmertemp. portionsweise 3,0 g 10-(γ-Carbäthoxypiperazinyl-propyl)-phenthiazin zugegeben und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzung mit feuchtem Äther wurde mit ca. 2 n HCl gerührt, die filtrierte saure Lösung mit einem Überschuß an Weinsäure versetzt und zur Extraktion der Base mit Äther alkalisch gemacht. Aus dem öligen Rohprodukt destillierten 2,4 g der Verbindung I bei 160–170° (Luftbadtemp.) und 10^{-3} Torr als zähes Öl, welches nach Animpfung innerhalb einiger Tage vollständig zu weißen Kristallen vom Schmp. 51—53° erstarrte. Der Mischschmp. mit der auf anderem Wege dargestellten Verbindung I gab keine Depression.

$C_{20}H_{25}N_3S$ Ber. C 70,76, H 7,42.
Gef. C 70,77, 70,83, H 7,23, 7,36.

2. Zu Reaktionsschema B

Bis-methylpiperazinyl-methan

30,0 g N-Methylpiperazin wurden mit 7,5 g Formalin versetzt und das Reaktionsprodukt im Vak. fraktioniert. 9,6 g Bis-methyl-piperazinyl-methan destillierten bei 135—140° und 14 Torr. Nach nochmaligem Trocknen der äther. Lösung über K_2CO_3 destillierte das Produkt bei 146—147°/18 Torr.

$C_{11}H_{24}N_4$. Ber. C 62,22, H 11,39, N 26,39.
Gef. C 62,15, 62,31, H 11,24, 11,27, N 26,25, 26,27.

Bis-benzylpiperazinyl-methan

Zu einer Lösung von 10,0 g N-Benzylpiperazin in 20 ml Äthanol wurden 2,2 g Formalin zugetropft, wobei die Lösung nach dem Erkalten zu einem Kristallbrei erstarrte. 9,8 g farblose Blättchen, nach Umkristallisation aus Äthanol Schmp. 101—102°.

$C_{23}H_{32}N_4$. Ber. C 75,78, H 8,85, N 15,37.
Gef. C 75,94, 75,98, H 8,71, 8,82, N 15,42, 15,49.

Bis-methylpiperazinyl-methan-dijodäthylat

Die in absol. Chloroform gelöste Base wurde mit der fünffachen molaren Menge Äthyljodid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Farblose lange Nadeln, nach Umkristallisation aus absol. Äthanol Schmp. 221—222°.

$C_{15}H_{34}J_2N_4$. Ber. C 34,36, H 6,54.
Gef. C 34,16, 34,24, H 6,51, 6,68.

Dieselbe Reaktion bei Rückflußtemp. ergab das gleiche Produkt; ebenso bei 14täg. Stehen der Reaktionspartner im molaren Verhältnis 1:1.

Bis-methylpiperazinyl-methan-dijodmethylat

0,15 g Base wurden in 10 ml trockenem Benzol gelöst und mit 0,2 ml Methyljodid 8 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, wobei sich ein dichter Kristallbrei bildete. Nach Absaugen ergaben sich 0,32 g farbloser Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus 96proz. Äthanol einen Schmp. von 218° (geringe Zers.) zeigten.

$C_{13}H_{30}J_2N_4$. Ber. C 31,46, H 6,09, J 51,15.
Gef. C 31,79, 31,82, H 6,06, 6,06, J 51,23, 51,41.

Spaltung zu N,N'-Dimethylpiperazin-dijodmethylat

0,5 g Bis-methylpiperazinyl-methan wurden in 25 ml Methanol mit 0,1 ml Methyljodid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde die Fällung mit 20 ml Äther vervollständigt und abgesaugt: 1,6 g farblose Kristalle. Nach Umkristallisation aus Methanol Zersp. 277°. Lit.[16] Zersp. 278°.

$C_8H_{20}J_2N_2$. Ber. C 24,13, H 5,06, J 63,76.
Gef. C 23,98, 24,01, H 4,83, 4,95, J 63,74, 63,83.

Bis-benzylpiperazinyl-methan-dijodäthylat

0,3 g Bis-benzylpiperazinyl-methan wurden in 10 ml absol. Benzol gelöst, mit 1,0 ml Äthyljodid versetzt und 14 Tage bei Zimmertemp. im Dunkeln stehen gelassen. Nach Umkristallisation aus Äthanol 0,45 g farblose Nadeln, Zersp. 192—193°.

$C_{27}H_{42}J_2N_4$. Ber. C 47,94, H 6,26.
Gef. C 47,89, 47,93, H 6,21, 6,22.

Spaltung zu N-Methyl-N'-benzylpiperazin-dijodmethylat

0,3 g Bis-benzylpiperazinyl-methan wurden in 10 ml 96proz. Äthanol mit 1,0 ml Methyljodid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit 10 ml Äther versetzt, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 0,51 g farbloser Nadeln vom Zersp. 194—195°.

$C_{14}H_{24}J_2N_2$. Ber. C 35,46, H 5,10.
Gef. C 35,64, 35,74, H 5,15, 5,23.

3. Zu Reaktionsschema C

Reaktion von polym. Methylen-piperazin mit 10-(γ-Brompropyl)-phenthiazin

a) 10,0 g 10-(γ-Brompropyl)-phenthiazin und 6,0 g polymeres Methylenpiperazin wurden in 200 ml Äthanol 11 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein Festkörper von N,N'-Bis-(γ-phenthiazinylpropyl)-piperazin (IV) bildete. Nach Umfällung aus Dimethylformamid-Wasser 1,7 g farblose Nadeln vom Schmp. 175—177°.

$C_{24}H_{36}N_4S_2$. Ber. C 72,30, H 6,43, N 9,92, S 11,35.
Gef. C 72,29, 72,39, H 6,52, 6,68, N 9,96, 10,10, S 11,15, 11,18.

Das Filtrat wurde im Vak. eingedampft, mit 50 ml Aceton aufgenommen, mit 70 ml konz. Ameisensäure versetzt, 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach Eindampfen mit Salzsäure in verd. HCl gelöst, alkalisch gemacht und ausgeäthert: 6,5 g Rohbase. Diese wurde in Äthanol mit 3 ml CS_2 versetzt, wodurch 2,9 g V ausgefällt wurden. Das Filtrat gab nach der 2. Dest. bei 10^{-3} Torr und 160° Badtemp. 0,8 g I als zähes Öl, welches beim Stehen zu Kristallen vom Schmp. 50—52° erstarrte.

b) 10,25 g 10-(γ-Brompropyl)-phenthiazin, 6,2 g polymeres Methylenpiperazin, 5,6 g KJ und 8,0 g K_2CO_3 wurden in 200 ml Äthanol 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Rückstand abgesaugt, mit verd. HCl gewaschen: 3,5 g IV. Die Aufarbeitung des eingedampften Filtrates ergab 4,8 g Rohbase von III. Diese wurde in Äthanol mit 3 ml CS_2 versetzt und gab 5,6 g V. Aus 3,0 g V wurde durch Spaltung mit verd. HCl, Abdampfen des CS_2, Alkalisch-

[16] *E. Abderhalden* und *R. Haas*, Z. physiol. Chem. **148**, 247 (1925).

machen und Extraktion mit Äther wieder die Base III in Freiheit gesetzt und bei 165° Badtemp. und 10^{-3} Torr destilliert: 2,2 g hellgelbes, viskoses Öl.

$C_{19}H_{23}N_3S$. Ber. C 70,11, H 7,12, N 12,91.
Gef. C 69,86, 70,01, H 7,10, 7,31, N 12,86, 12,93.

4. Zu Reaktionsschema D

N-Methylpiperazin-N'-dithiocarbonsäure

6,1 g N-Methylpiperazin wurden in 40 ml Äthanol gelöst und mit 5,0 ml CS_2 versetzt, wobei das Reaktionsprodukt sofort ausfiel. Ausbeute 10,65 g, sublimiert bei 179—180°. Lit.[17] 180°.

Reduktion zum N,N'-Dimethylpiperazin

Zu 4,6 g $LiAlH_4$ in 600 ml absol. Äther wurden portionsweise 10,6 g N-Methylpiperazin-N'-dithiocarbonsäure zugegeben und nach 3 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß mit feuchtem Äther, Wasser und HCl zersetzt. Die salzsaure Phase wurde mit 10 g Weinsäure versetzt, alkalisch gemacht und 40 Stdn. mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des getrockneten Äthers wurde die Rohbase in absol. Äthanol gelöst, mit 3,0 ml CS_2 versetzt und dadurch 1,5 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Hydrochlorid: Die Mutterlauge, mit absol. äthanol. HCl versetzt, gab 6,23 g N,N'-Dimethylpiperazin-dihydrochlorid; nach Umkristallisation aus Äthanol: hygroskop. farblose Nadeln vom Zersp. 262 –265°. Lit.[18] 264—265°

2,4-Dinitrophenolat: Schmp. 214—215° (unter ger. Zers.). Lit.[18] 215° (unter ger. Zers.). Mischschmp. mit auf anderem Wege hergestelltem Salz zeigte keine Depression.

Pikrat: gelbe Nadeln (aus Alkohol), Zersp. 279—281°. Lit.[19] Zersp. etwa 280°.

10-(γ-4'-Dithiocarboxy-piperazinyl-1')-propyl-phenthiazin (V)

4,75 g III wurden in 50 ml absol. Äthanol in der Wärme mit 1,0 ml CS_2 versetzt; dabei fiel ein hellgelbes Öl aus, das sofort zu weißen Kristallen erstarrte. Nach Absaugen und Waschen mit Äther: 5,80 g weißes Kristallpulver vom Zersp. 186—188° (im zugeschmolz. Rohr).

$C_{20}H_{23}N_3S_3$. Ber. C 59,81, H 5,77, N 10,47.
Gef. C 59,36, 59,51, H 5,73, 5,81, N 10,34, 10,34.

Reduktion mittels $LiAlH_4$

5,7 g V wurden mit 2,9 g $LiAlH_4$ in 320 ml absol. Äther 5½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit feuchtem Äther, Wasser und HCl zersetzt. Die salzsauren Extrakte wurden mit 10 g Weinsäure versetzt, alkalisch gemacht und die Base mit Äther extrahiert: 4,3 g Rohbase. Diese in 50 ml absol. Äthanol gelöst, in der Wärme mit 0,8 ml CS_2 versetzt, gab 1,2 g V zurück. Aus dem Eindampfrückstand des Filtrates destillierten bei 160—170° (Luftbadtemp.) und 10^{-3} Torr 3,25 g (85,0% d. Th.) hellgelbes, viskoses Öl, das vollständig durchkristallisierte. Schmp. 48—51°. Mischschmp. mit auf anderem Wege dargestellter Base I gab keine Depression.

---

[17] *T. Ishiguro, E. Kitamura* und *M. Matsumura*, J. Pharm. Soc. Japan **73**, 1110—14 (1953): Chem. Abstr. **48**, 12121 c (1954).

[18] *C. Skopalik*, Dissertation Univ. Wien 1953.

[19] *L. Knorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3517 (1904).

Reduktion von methyl-phenyl-dithiocarbaminsaurem Nickel mittels $LiAlH_4$

6,2 g Nickelsalz wurden mit 2,1 g $LiAlH_4$ in 300 ml absol. Äther während 4 Stdn. bei Rückflußtemp. reduziert. Hierauf wurde mit feuchtem Äther, Wasser und HCl zersetzt, die salzsauren Extrakte filtriert und nach Zugabe von 10 g Weinsäure alkalisch gemacht. Nach Extraktion mit Äther, Trocknen über K_2CO_3 ergaben sich 3,34 g Base, welche sowohl durch Bildung von Kristallviolett mittels CCl_4 und $(AlCl_3)_2$ nach *Heumann*[20] als auch zufolge der Farbreaktion mittels $CaOCl_2$ und verd. H_2SO_4 (tief orange) nach *Shepard*[21] als Dimethylanilin identifiziert wurde. Außerdem verlief die Farbreaktion auf Monomethylanilin mit $CaOCl_2$ und verd. H_2SO_4 (indigoblau) negativ[21].

Reduktion von piperidin-dithiocarbonsaurem Kupfer mittels $LiAlH_4$

2,6 g Kupfersalz wurden in 200 ml absol. Äther mit 1,0 g $LiAlH_4$ während 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, hierauf mit feuchtem Äther, Wasser und HCl zersetzt, die salzsauren Extrakte im Vak. zur Trockne verdampft, mit n NaOH aufgenommen, mit Wasserdampf überdestilliert und im Destillat mit Pikrinsäure gefällt. Ergebnis: 4,12 g *Pikrat* vom Zersp. 223—225°. Lit.: Methylpiperidin-pikrat Zersp. 222°[22], bzw. 225,7°[23], zum Unterschied von Piperidin-pikrat (Schmp. 147—149°[24].)

Reduktion von morpholin-dithiocarbonsaurem Nickel mittels $LiAlH_4$

1,4 g Nickelsalz, 0,9 g $LiAlH_4$; Reaktion wie oben. Ausb.: 2,05 g *Pikrat*, zitronengelbe Nadeln vom Zersp. 224—226° (im zugeschmolz. Rohr). Lit.: N-Methylmorpholin-pikrat: Nadeln, fast unlöslich in Wasser, Schmp. 225 bis 226°[25]; zum Unterschied vom Morpholin-pikrat: Prismen vom Schmp. 146—148°[26].

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorg.- und Phys.-Chem. Inst. der Universität Wien ausgeführt.

Wir danken der Chemischen Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, für die Förderung dieser Arbeit.

---

[20] *K. Heumann*, D. R. P. 66 511 vom 30. 11. 1892; Fortsch. Theerfarbenfabr. III, 102.

[21] *N. A. Shepard*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2511 (1916).

[22] *J. von Braun, M. Kühn* und *O. Goll*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2337 (1926).

[23] *H. W. Magnusson* und *E. R. Schierz*, Univ. Wyoming Publ. **7**, 6 (1940); Chem. Abstr. **34**, 6867_3 (1940).

[24] *S. Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 422 (1892).

[25] *L. Knorr*, Ann. Chem. **301**, 12 (1898).

[26] *L. Knorr*, Ann. Chem. **301**, 5 (1898).

Untersuchungen über die Dienon-Phenol-Umlagerung o-chinolider Systeme, 5. Mitt.[1]

Versuche an o-Chinon-diacetaten

Von

H. Budzikiewicz, W. Metlesics und **F. Wessely***

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 1. Dezember 1959)

Es wird über die Dienon-Phenol-Umlagerung von o-Chinondiacetaten unter den Bedingungen der *Thiele*schen Reaktion berichtet. Je nach der Stellung der Substituenten werden Pyrogallol- bzw. Hydroxyhydrochinonderivate in guter Ausbeute erhalten. Die zu Vergleichszwecken durchgeführte Umlagerung von zwei o-Chinonen unter den gleichen Bedingungen sowohl mit Acetanhydrid als auch mit Diacetylsulfid ergab, daß diese sich analog wie ihre p-Isomeren, aber verschieden von den o-Chinondiacetaten verhalten.

Der Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung bei o-Chinolacetaten scheint durch die vorhergehenden Arbeiten[2, 3] dem Verständnis näher gebracht. Schwierigkeiten bieten sich aber beim Versuch, die Umlagerungsergebnisse bei o-Chinondiacetaten bei der gleichen Reaktion zu deuten, da hier das Bild, das die Reaktionsprodukte bieten, viel komplexer erscheint. Es handelt sich bei den o-Chinondiacetaten um Verbindungen vom untenstehenden Typus, deren Konstitution durch eine neuere Arbeit sichergestellt wurde[4].

Untersucht wurden von uns außer der unsubstituierten Verbindung I an monosubstituierten Vertretern das 4-Methyl- (II a), 5-Methyl- (III) und 6-Methyl-o-chinondiacetat (IV) und an disubstituierten das 3,6-

---

* Herrn Prof. Dr. phil., Dr. h. c. mult. *G. Ehrhart* zum 65. Geburtstag.

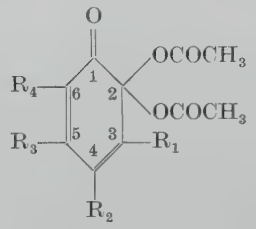
[1] 4. Mitt.: *H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

[2] *F. Wessely* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 637 (1954).

[3] *W. Metlesics, F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*, Tetrahedron **6**, 345 (1959).

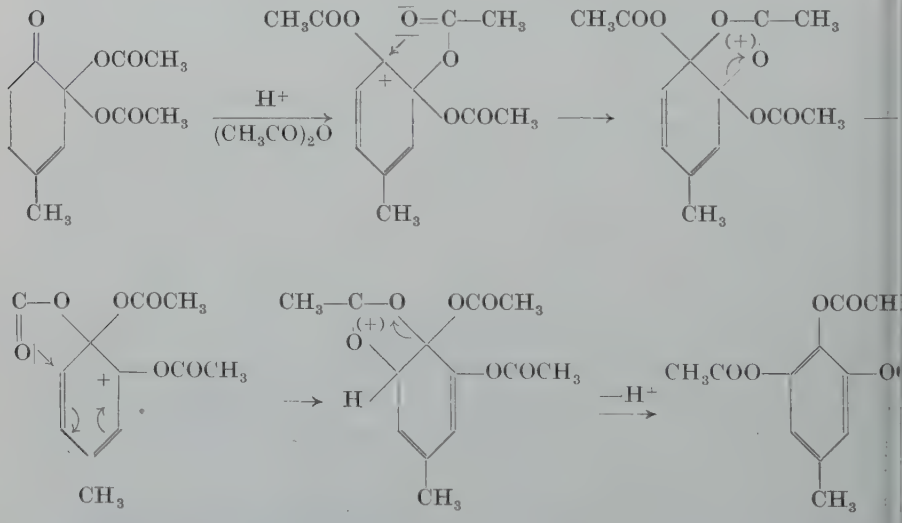
[4] *F. Wessely, H. Budzikiewicz* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **90**, 121 (1959).

Dimethyl- (V), das 4,5-Dimethyl- (VI), das 4,6-Dimethyl- (VII) und das 5,6-Dimethyl-o-chinondiacetat (VIII).



	R_1	R_2	R_3	R_4
I:	H	H	H	H
IIa:	H	CH_3	H	H
IIb:	H	CH_2COOCH_3	H	H
III:	H	H	CH_3	H
IV:	H	H	H	CH_3
V:	CH_3	H	H	CH_3
VI:	H	CH_3	CH_3	H
VII:	H	CH_3	H	CH_3
VIII:	H	H	CH_3	CH_3

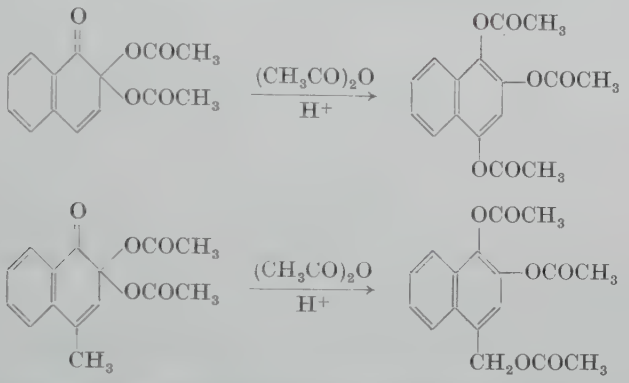
In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über die Dienon-Phenol-Umlagerung von o-Chinondiacetaten. *S. Goodwin* und *B. Witkop*[5] erhielten aus dem von uns dargestellten 4-Methyl-o-chinondiacetat (II) 5-Methylpyrogallol-triacetat. Sie diskutierten einen Reaktionsmechanismus, der eine Wanderung eines Acetoxylrestes über 2 C-Atome hinweg unter Ausbildung eines verbrückten Kations annimmt:



Daß bei dieser Reaktion nicht das 4-Methylpyrogallol entsteht, wie nach den Ergebnissen bei o-Chinolacetaten zu erwarten wäre, könnte eine Erklärung möglicherweise in sterischen Verhältnissen finden. Zu einem Pyrogallolderivat führte auch die Umlagerung des 4-Carbomethoxymethyl-o-chinondiacetates (II b), das 3,4,5-Triacetoxy-phenylessigsäuremethylester lieferte.

[5] *S. Goodwin* und *B. Witkop*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 179 (1957).

Ähnlich wird von den genannten Autoren auch die Entstehung des Umlagerungsproduktes beim 1-Oxo-2,2-diacetoxy-dihydronaphthalin (β-Naphthochinondiacetat) und bei seinem 4-Methylhomologen interpretiert. Diese beiden Verbindungen geben bei der Umsetzung mit Acetanhydrid unter H^+-Katalyse 1,2,4-Triacetoxynaphthalin bzw. 1,2-Diacetoxy-4-acetoxymethylnaphthalin.



Für die letztere Verbindung glauben *A. Ebnöther* und *H. Schmid*[6] annehmen zu dürfen, daß die Umlagerung über das 4-Methyl-β-naphthochinon als (hypothetisches) Zwischenprodukt verläuft, da dieses durch Verseifen des o-Chinondiacetates mit verdünnter Essigsäure erhalten werden kann. Das 4-Methyl-β-naphthochinon liefert seinerseits beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure, wie *Fieser* zeigen konnte[7], das 1,2-Diacetoxy-4-acetoxymethylnaphthalin.

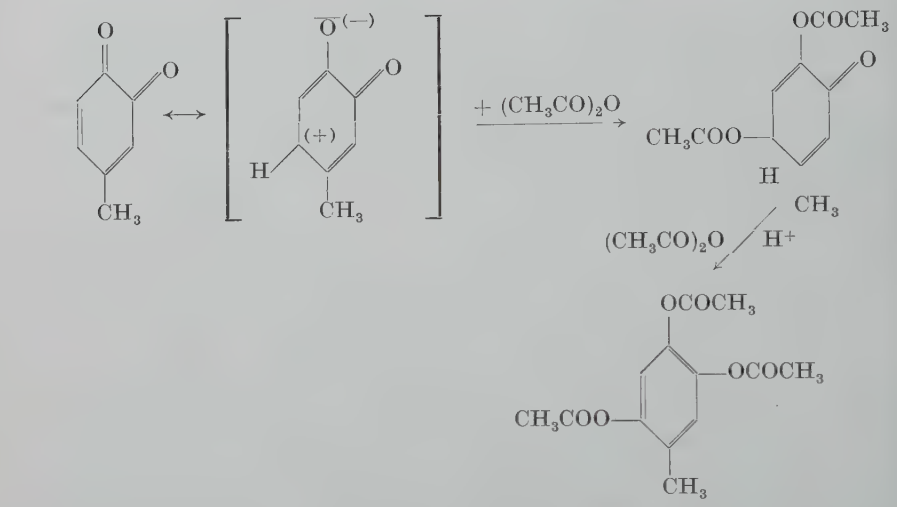
Dieses Konzept mag für die Naphthalinderivate stimmen, ist aber für die vom Benzol abgeleiteten o-Chinondiacetate nicht anwendbar. Versuche, beim 4-Methyl-o-chinondiacetat ebenfalls durch Verseifung zum entsprechenden Chinon zu gelangen, schlugen fehl, was angesichts der Instabilität der o-Benzochinone aber nichts beweist. Jedoch erhielten wir bei der Einwirkung von Acetanhydrid/H^+ auf 4-Methyl-o-benzochinon nicht das Umwandlungsprodukt des 4-Methyl-o-chinondiacetates, nämlich 5-Methylpyrogallol-triacetat, sondern 1,2,4-Triacetoxy-5-methylbenzol, das seinerzeit schon *Thiele*[8] bei der Umlagerung von Methyl-p-chinon mit Acetanhydrid/H^+ erhalten hatte. Dieses Reaktionsergebnis ist nicht weiter verwunderlich; bei den o-Benzochinonen kommt es nämlich wie bei den p-Isomeren zu einer 1,4-Addition an das konjugierte System O=C—C=C.

---

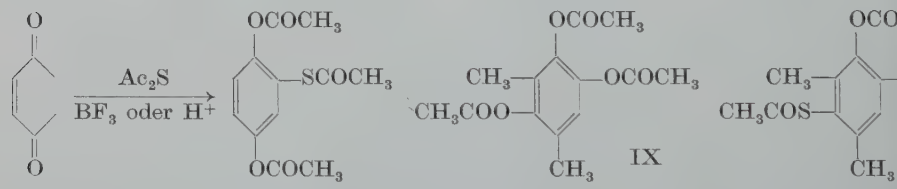
[6] *A. Ebnöther, Th. M. Meijer* und *H. Schmid*, Helv. Chim. Acta **35**, 910 (1952).

[7] *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 596 (1939).

[8] *J. Thiele* und *E. Winter*, Ann. Chem. **311**, 349 (1900).



Für diese Annahme spricht auch die Umlagerung des 4,6-Dimethyl-o-benzochinons mit Diacetylsulfid unter H^+-Katalyse. Wie *Metlesics*[9] gezeigt hat, entstehen aus p-Chinonen bei Einwirkung der genannten Reagentien acetylierte Hydroxythiophenole, da Diacetylsulfid unter geeigneten Bedingungen in Form der Ionen CH_3CO^+ und CH_3COS^- reagiert.

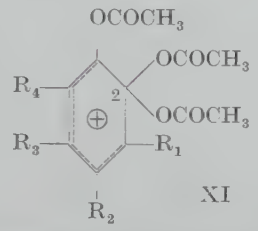


4,6-Dimethyl-o-benzochinon ergibt nun bei der Umlagerung in Acetanhydrid IX, in Diacetylsulfid aber nur eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_5S$, der wir in Analogie zu IX die Strukturformel X zuschreiben. Damit stimmt überein, daß sie beim Entschwefeln mit *Raney*-Ni ein Phenol ergibt, das durch R_F-Wert und Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure mit 3,5-Dimethylbrenzcatechin identifiziert werden konnte.

Die o-Chinondiacetate ergaben hingegen bei der Einwirkung von Diacetylsulfid/BF_3 die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Verwendung von Acetanhydrid, wie Versuche mit o-Chinondiacetat (I) und seinem 4-Methyl- (II) und 5-Methyl-homologen (III) ergaben. Es tritt also keine CH_3COS-Gruppe in den Kern ein.

[9] *W. Metlesics*, Mh. Chem. **88**, 804 (1957).

Bei der Umlagerung der o-Chinondiacetate mit Acetanhydrid unter H^+- bzw. BF_3-Katalyse kann man sicher in Analogie zu den Ergebnissen bei o-Chinolacetaten als ersten Schritt eine elektrophile Anlagerung einer Antibase (z. B. CH_3CO^+) an den Carbonylsauerstoff annehmen, wodurch sich das Kation XI ausbildet. Von diesem Kation aus verläuft die Reaktion unter Wanderung eines Acetoxylrestes und Abspaltung eines Protons zum aromatischen System eines Pyrogallol- oder Hydroxyhydrochinonderivates.



XI

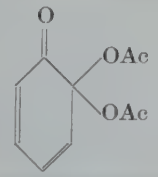
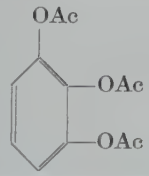
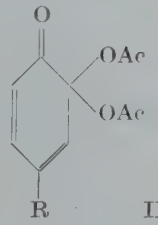
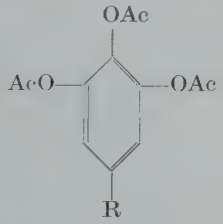
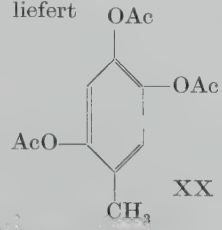
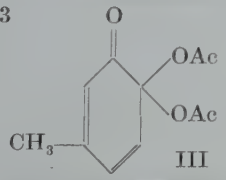
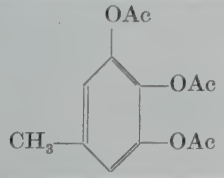
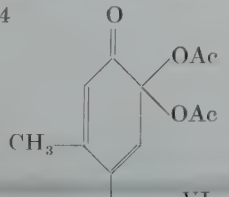
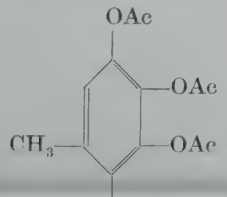
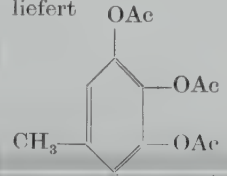
Zur besseren Verdeutlichung des eigentümlichen Verhaltens der o-Chinondiacetate bei der Dienon-Phenol-Umlagerung diene die folgende Tabelle. In ihr ist in der Spalte „Umlagerungsrichtung" durch ⌒ bzw. ⌒ angedeutet, in welcher Richtung — ausgehend vom C-Atom 2 in Formel XI — formal der Acetoxyrest intern wandern muß. Durch die griechischen Buchstaben wird das C-Atom bezeichnet, an welches der Acetoxyrest — gerechnet vom C-Atom 2 — getreten ist.

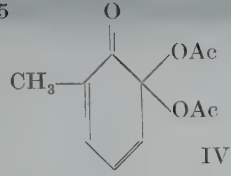
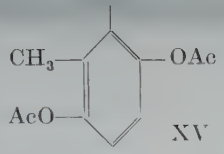
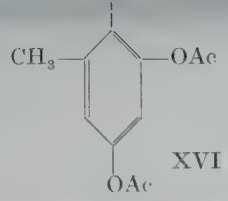
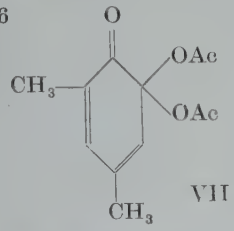
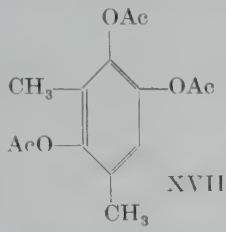
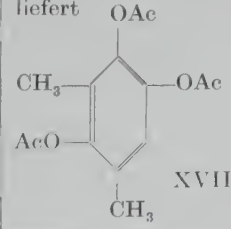
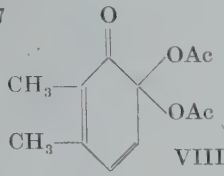
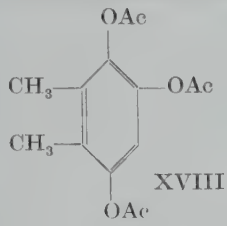
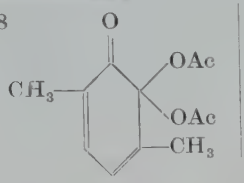
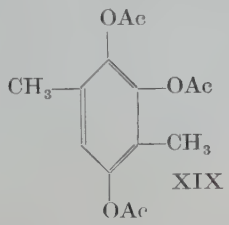
Man ersieht aus der Tabelle 1, daß nur in den Fällen 1, 3 und 4 eine im Sinne des Uhrzeigers (⌒) erfolgende 1,2-Wanderung — wie man sie von den Chinolacetaten her kennt — die Bildung der Reaktionsprodukte beschreiben kann. Und auch von diesen drei Fällen ist es bei 1 und 4 nicht sicher, ob nicht auch eine Wanderung an das β-C-Atom entgegen dem Sinn des Uhrzeigers (⌒) eingetreten ist. Daß eine solche Wanderung eintreten kann, folgt einwandfrei aus Beispiel 2.

Es gibt aber auch Wanderungen an das γ-C-Atom (1,4-Wanderung), wie es Versuch 5 (bei der Bildung des Hauptproduktes) und Versuch 6 zeigen. Bei diesen beiden Beispielen ergeben die beiden möglichen Wanderungsrichtungen der Acetoxylgruppe (⌒ oder ⌒) keinen Unterschied im Reaktionsprodukt. Im Versuch 8 kann man die Bildung des Reaktionsproduktes durch eine γ-(1,4)-Wanderung (⌒) oder durch eine β-(1,3)-Wanderung (⌒), im Versuch 7 (Hauptprodukt) durch eine β-(⌒)- bzw. δ-(⌒)-Wanderung beschreiben.

Auf Grund der Versuche mit Diacetylsulfid, die mit o-Chinondiacetaten ausgeführt worden sind (siehe Tabelle 1), halten wir es für bewiesen, daß der neu eintretende Acetoxylrest nicht aus dem Lösungsmittel (Acetanhydrid, Diacetylsulfid) stammt, sondern daß eine der an das C-Atom 2 (Formel XI) gebundenen Acetoxylgruppen „durch den Ring"

Tabelle 1

	Ausgangsmaterial (o-Chinondiacetat)	Umlagerungsprodukt	Ausbeute, % a) Uml. m. Ac_2O b) Uml. m. Ac_2S	Umlagerungsrichtung ↶	Umlagerungsrichtung ↷	Bemerkungen
1	 I	 XII	a) 90 b) 50	β	α	
2	 II	 A) R = CH_3 B) R = CH_2COOCH_3 XIII	A: a) 90 b) 50 B: siehe *Witkop*[5]	β	—	das entspr. Chinon liefert  XX
3	 III	 XIII	a) 75 b) 50	—	α	
4	 VI		a) 85	β	α	das entspr. Chinon liefert 

5	 IV	 XV +  XVI	a) XV: 56 XVI: Spur	H: γ N: —	γ β	
6	 VII	 XVII	a) 80	γ	γ	das entspr. Chinon liefert  XVII
7	 VIII	 XVIII + XIV	a) Ges. Ausb. 88 XVIII : XIV ~ 7 : 3	H: δ N:	β α	
8	 V	 XIX	a) 70	γ	β	

(vgl. 2. Mitt.[2]) an ein α-, β- oder γ-ständiges C-Atom wandert. Es wird von Interesse sein, festzustellen, ob nicht auch bei den Beispielen 1 und 4 neben der α-Wanderung (⌒) auch eine β-Wanderung (⌒) eintritt. Diesbezügliche Versuche mit markierten Verbindungen sind im Gange.

Die Stelle, an die der wandernde Acetoxyrest tritt, muß a) relativ elektronenarm sein und b) dürfen sterische Verhältnisse kein Hindernis bilden. Wir können jedoch gegenwärtig keine Angaben über die Voraussetzungen a) und b) machen. Es läßt sich nur eine interessante, wenn auch rein empirische Einteilung der o-Chinondiacetate treffen: alle am C-Atom 6 unsubstituierten Vertreter dieser Stoffklasse liefern bei der Dienon-Phenol-Umlagerung Pyrogallolderivate, während die in 6-Stellung substituierten Verbindungen zu Hydroxyhydrochinonen führen. (s. Tab. 1).

Nur in einem einzigen Fall, nämlich bei der Umlagerung von VIII, konnte bisher das Vorliegen eines Pyrogallol- und eines Hydroxyhydrochinonderivates nebeneinander auf Grund der Untersuchung des IR-Spektrums wahrscheinlich gemacht werden.

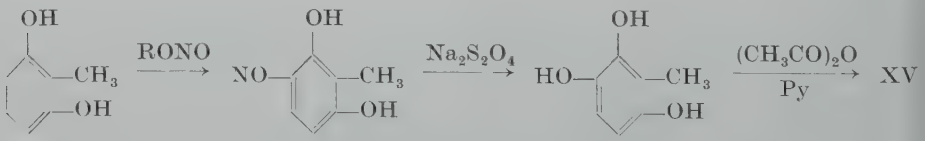
Die Charakterisierung der Umlagerungsprodukte erfolgte in nachstehender Weise:

Pyrogalloltriacetat (XII): Durch Mischschmp. mit einem Sammlungspräparat.

5-Methylpyrogalloltriacetat (XIII): Den Konstitutionsbeweis führten *S. Goodwin* und *B. Witkop*[5] durch unabhängige Synthese.

4,5-Dimethylpyrogallol-triacetat (XIV): Durch Mischschmp. des durch Verseifen erhaltenen 4,5-Dimethylpyrogallols mit einem von Herrn Prof. *Loudon*[10] freundlicherweise zur Verfügung gestellten Vergleichspräparat.

1,2,4-Triacetoxy-3-methylbenzol (XV): Die bisher in der Literatur nicht beschriebene Verbindung synthetisierten wir auf folgendem Wege (siehe exper. Teil):



1,2,4-Triacetoxy-6-methylbenzol (XVI): Durch Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von *Y. Asahina* und *F. Fuzikawa*[11] hergestellten Präparat.

1,2,4-Triacetoxy-3,5-dimethylbenzol (XVII): Durch Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von *H. Erdtman*[12] hergestellten Vergleichspräparat.

1,2,4-Triacetoxy-5,6-dimethylbenzol (XVIII): Ein Vergleichspräparat stellten wir nach der Vorschrift von *Fieser*[13] her. Das Vorliegen von XVIII im Gemisch mit XIV (im Verhältnis etwa 7:3) wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem der Reinsubstanzen und durch ein Schmelzdiagramm wahrscheinlich gemacht.

[10] *J. D. Loudon* und *L. A. Summers*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 1134.

[11] *Y. Asahina* und *F. Fuzikawa*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 58 (1932).

[12] *H. Erdtman*, Svensk kem. Tids. **44**, 135 (1932); Chem. Abstr. **26**, 4803 (1932).

[13] *L. F. Fieser* und *M. I. Ardao*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 774 (1956).

1,2,4-Triacetoxy-3,6-dimethylbenzol (XIX): Durch Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von *Fieser*[13] hergestellten Vergleichspräparat.
1,2,4-Triacetoxy-5-methylbenzol (XX): Durch Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von *J. Thiele* und *E. Winter*[8] hergestellten Vergleichspräparat.

Zusammenfassend kann man sagen, daß man durch die Dienon-Phenol-Umlagerung der o-Chinondiacetate leicht zu Verbindungen gelangt, die auf anderem Wege nicht immer einfach zu erhalten sind. Leider steht diesem Vorteil jedoch der Nachteil der schwierigen Zugänglichkeit mancher o-Chinondiacetate entgegen.

Experimenteller Teil

1. Ausgangsmaterialien

a) *o-Chinondiacetate:* Für die Darstellung der Verbindungen I—IV und VI—VIII s. die in der Arbeit über die Konstitution der o-Chinondiacetate[4] angegebenen Literaturstellen.

Das 3,6-Dimethyl-o-chinondiacetat V* konnte aus den höher siedenden Fraktionen des 2,5-Dimethyl-o-chinolacetates[14] durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther bzw. Alkohol mit einem Schmp. von 200° (Zers.) erhalten werden.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60,5, H 5,9. Gef. C 60,4, H 5,9.

Beim Hydrieren unter Katalyse von Pd-Kohle (10%) in Alkohol nahm V 1 Mol H_2 auf. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielten wir in praktisch quantitativer Ausbeute Kristalle von 3,6-Dimethylbrenzcatechin-monoacetat. Die Verbindung ist dimorph (Schmp. 98—100° bzw. 104—105°). Beim Verseifen erhält man das 3,6-Dimethylbrenzcatechin, Schmp. 100 bis 101° (Lit.[15] 101°). Die Verbindung zeigte den gleichen R_F-Wert und die gleichen Farbreaktionen wie ein synthetisches Präparat. Das UV-Spektrum von V weist ein Maximum bei 325 mμ (log ε 3,670) auf.

b) *o-Chinone:* Das 4-Methyl-o-benzochinon sowie das 3,5-Dimethyl-o-benzochinon stellten wir nach der Vorschrift von *Teuber*[16] durch Oxydation der entsprechenden Phenole mit K-Nitrosodisulfonat dar.

2. Dienon-Phenol-Umlagerungen

Die Umlagerungen führten wir in der in der 2. Mitt.[3] angegebenen Weise durch. Nur die Umsetzung der beiden o-Chinone erfolgte unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzgemisch. Bei der Umlagerung in Diacetylsulfid wurde nach Entfernung des Katalysators und des überschüssigen Lösungsmittels (s. 2. Mitt.[3]) das Reaktionsprodukt bei 0,1 Torr destilliert und das Destillat durch Behandeln mit einem geeigneten Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht. Die Verseifung der acetylierten Phenole erfolgte ebenfalls wie in der 2. Mitt.[3] angegeben.

---

* Die Isolierung dieser Verbindung gelang Herrn cand. chem. *E. Fulmek* †.

[14] *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

[15] *W. Baker, H. F. Bondy, J. Gumb* und *D. Miles*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1615.

[16] *H.-J. Teuber* und *G. Staiger*, Chem. Ber. **88**, 802 (1955).

Tabelle 2

Ausgangsmaterial	Umlagerungsmedium	Reaktionsprodukt	Schmp.	Umkrist. aus	%	Schmp. Phenol
o-Chinondiacetat (I)	Ac_2O—BF_3	Pyrogalloltriacetat (XII)	163—165	—	90	
	Ac_2S—BF_3	Pyrogalloltriacetat (XII)	161—163	Ä—PÄ	50	
4-Methyl-o-chinondiacetat (II)	Ac_2O—BF_3	5-Methylpyrogalloltriacetat (XIII)	101	—	78	
	Ac_2S—BF_3	5-Methylpyrogalloltriacetat (XIII)	97—99	Ä—PÄ	50	
5-Methyl-o-chinondiacetat (III)	Ac_2O—BF_3	5-Methylpyrogalloltriacetat (XIII)	100—101	—	75	
	Ac_2S—BF_3	5-Methylpyrogalloltriacetat (XIII)	99—101	Ä—PÄ	50	
6-Methyl-o-chinondiacetat (IV)	Ac_2O—H^+	1,2,4-Triacetoxy-3-methylbenzol (XV) (s. u.)	92—94	Ä—PÄ	56	
		1,2,4-Triacetoxy-6-methylbenzol (XVI)	73—76			144—14
3,6-Dimethyl-o-chinondiacetat (V)	Ac_2O—BF_3	1,2,4-Triacetoxy-3,6-dimethylbenzol (XIX)	108—109	—	70	
4,5-Dimethyl-o-chinondiacetat (VI)	Ac_2O—BF_3	4,5-Dimethylpyrogalloltriacetat (XIV)	131	—	85	155—156
4,6-Dimethyl-o-chinondiacetat (VII)	Ac_2O—BF_3	1,2,4-Triacetoxy-3,5,dimethylbenzol (XVII)	102—103	—	85	121
5,6-Dimethyl-o-chinondiacetat (VIII)	Ac_2O—BF_3	1,2,4-Triacetoxy-5,6-dimethylbenzol (XVIII) + 4,5-Dimethylpyrogallol-triacetat (XIV)			88	
4-Methyl-o-benzochinon	Ac_2O—H^+	1,2,4-Triacetoxy-5-methylbenzol (XX)	109—111	M—W		
3,5-Dimethyl-o-benzochinon	Ac_2O -H^+	1,2,4-Triacetoxy-3,5-dimethylbenzol (XVII)	99—100	M—W	40	
	Ac_2S—H^+	(X) (s. u.)	104—106	Ä—PÄ	33	100

3. Spezielles

Die Umlagerungsergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In der Spalte „Umlagerungsmedium" steht Ac_2O für Acetanhydrid und Ac_2S für Diacetsulfid. In der Spalte „umkristallisiert aus" bedeutet ein Querstrich (–), daß das Umlagerungsprodukt sofort mit dem angegebenen Schmp. angefallen ist, die Abkürzungen bedeuten folgendes: Ä — Äther, PÄ — Petroläther, M — Methanol, W — Wasser. Die Spalte „%" gibt die prozentuale Ausbeute an Umlagerungsprodukt an. In der Spalte „Schmp. Phenol" sind die Schmelzpunkte der durch Verseifen der Umlagerungsprodukte erhaltenen Phenole wiedergegeben.

Umlagerung des 6-Methyl-o-chinondiacetates: 4,1 g (IV) wurden in 6,8 ml Acetanhydrid unter Zusatz von 0,2 ml konz. Schwefelsäure umgelagert. Das bei der Verseifung des überschüssigen Acetanhydrids ausfallende Öl kristallisierte nach einiger Zeit. Das Rohprodukt vom Schmp. 67 –90° (3,7 g) wurde aus verd. Essigsäure und Äther-Petroläther umgelöst und zeigten dann einen Schmp. von 92—94° (Ausb. 2,7 g, d. i. 56% d. Th.): 1,2,4-Triacetoxy-3-methylbenzol (XV).

$C_{13}H_{14}O_6$ (266). Ber. C 58,6, H 5,3, CH_3CO 48,5.
Gef. C 58,7, H 5,5, CH_3CO 43,1, Molgew. 270 *(Rast)*

Die gesammelten Mutterlaugen einschließlich der Mutterlaugen des Rohproduktes ergaben nach Destillation bei 0,01 Torr und 140—160° 1,8 g eines farblosen Öles, das nach Verseifung und abermaliger Destillation bei 160° ein gelbes, teilweise kristallisierendes Öl ergab. Die kristallisierten Anteile hatten nach dem Umlösen aus Benzol einen Schmp. von 144—148°, der sich im Gemisch mit synthetischem 1,2,4-Trihydroxy-6-methylbenzol[11] (XVI) nicht änderte. Acetylierung der beiden Proben lieferte Acetate mit dem Schmp. 73—76°, deren Gemisch ebenfalls unverändert schmolz.

1,2,4-Triacetoxy-3-methylbenzol (XV) synthetisierten wir auf folgende Weise: 5-Nitroso-2,6-dihydroxytoluol wurde nach der Vorschrift von *Henrich* und *Herold*[17] aus 2,6-Dihydroxytoluol dargestellt. Davon wurden 6 g analog zur Vorschrift von *Asahina*[11] in eine Lösung von 90 g $Na_2S_2O_4$ in 500 ml Wasser eingerührt. Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß und Ansäuern mit HCl wurde ausgeäthert, der Äther entsäuert und getrocknet. Hochvakuumdestillation lieferte 3 g gelber Kristalle. Da diese Schwefel enthielten, reinigten wir sie über das Acetat. Die Ausb. betrug 3,3 g (30% d. Th., auf Acetat gerechnet). Der Schmp. dieses Acetates lag nach Umlösen aus Äther-Petroläther bei 92—93°. Im Gemisch mit unserem Umlagerungsprodukt konnte keine Depression beobachtet werden.

Neuerliche Verseifung obigen Acetats mit H_2SO_4 unter den üblichen Bedingungen ergab Kristalle von 1,2,4-Trihydroxy-3-methylbenzol, die nach wiederholten Hochvakuumsublimationen weiß und an der Luft haltbar waren und bei 125—127° schmolzen.

$C_7H_8O_3$. Ber. C 60,0, H 5,8. Gef. C 59,7, H 5,8.

Umlagerung des 3,5-Dimethyl-o-benzochinons mit Diacetylsulfid: Das Chinon (0,35 g) wurde in ein Gemisch von 4 ml Diacetylsulfid und 3 Tropfen konz. H_2SO_4 eingetragen, das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen, in Äther aufgenommen, die Lösung mit $NaHCO_3$ entsäuert, getrocknet, das Lösungsmittel und überschüssiges Diacetylsulfid abdestilliert und der Rück-

[17] *F. Henrich* und *W. Herold*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2053 (1927).

stand bei 150—180° (0,1 Torr) destilliert. Das so erhaltene zähe rote Öl kristallisierte beim Behandeln mit Äther. Die Kristalle zeigten nach Umlösen aus einem Äther-Petroläthergemisch einen Schmp. von 104—106°: 0,25 g 3,5-Dimethyl-4-mercaptobrenzcatechin-triacetat (X).

$C_{14}H_{16}O_5S$. Ber. C 56,8, H 5,4, S 10,8.
Gef. C 55,8, H 5,8, S 9,8.

Durch Verseifen mit methanol. Schwefelsäure nach der üblichen Methode erhielten wir das freie 3,5-Dimethyl-4-mercaptobrenzcatechin, Schmp. 100°.

X wurde mit etwa der zehnfachen Menge *Raney*-Ni in siedendem Alkohol entschwefelt und mit methanol. Schwefelsäure verseift. Das so erhaltene Produkt zeigte den gleichen R_F-Wert und die gleiche Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure wie das 3,5-Dimethylbrenzcatechin.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolabor des Analytischen Instituts ausgeführt.

Für die Überlassung von Chemikalien danken wir den Bayer-Werken, Leverkusen, und den Chemischen Werken Hüls.

Reaktionen von o-Chinolacetaten mit Diazoalkanen, 4. Mitt.:*

Über die Einwirkung von Diazomethan auf o-Chinole

Von

G. Spiteller, G. Schmidt, H. Budzikiewicz und **F. Wessely**

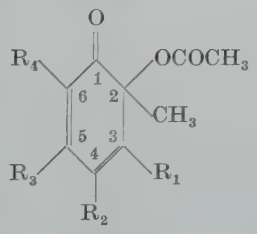
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Dezember 1959)

o-Chinole lagern je nach ihrer Konstitution ein oder zwei Mole Diazomethan an. Die Struktur dieser Additionsverbindungen wurde durch chemische und spektroskopische Untersuchungen geklärt.

Wie wir in früheren Arbeiten zeigten, ist die Anlagerung von Diazomethan an o-Chinolacetate A weitgehend von deren Substitution abhängig. Ist das C-Atom 5 des o-Chinolacetates unsubstituiert, so lagert sich



A

das Diazomethan an die der C=O-Gruppe benachbarte Doppelbindung an[1]; ist das C-Atom 5 substituiert, dagegen die 3- und 4-Stellung frei, so erfolgt die Addition an die von der C=O-Gruppe weiter entfernte Doppelbindung[2].

* 3. Mitt.: *G. Spiteller* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 839 (1959).

[1] *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

[2] *G. Spiteller* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 660 (1959).

Erwartungsgemäß ist, wie wir jetzt in Weiterführung dieser Arbeiten feststellten, von einem o-Chinolacetat mit besetzter 3- und 5-Stellung — wir wählten das 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat I a — unter verschiedenen Bedingungen kein Diazomethananlagerungsprodukt zu erhalten. Das eingesetzte o-Chinolacetat wurde unverändert zurückgewonnen.

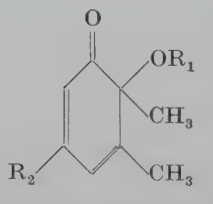
Auffallenderweise reagierte aber das 2,3,5-Trimethyl-o-chinol I b[3] leicht mit Diazomethan und ergab in 85proz. Ausbeute ein 1:1-Additionsprodukt der Summenformel $C_{10}H_{14}N_2O_2$.

Zur Konstitutionsermittlung untersuchten wir zunächst sein spektroskopisches Verhalten. Das IR-Spektrum erlaubte folgende Aussage:

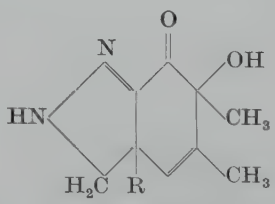
Die bei 1670 K liegende Bande weist auf eine konjugierte C=O-, eine Bande bei 1635 K auf eine zur Carbonylgruppe konjugierte C=C-Gruppe hin. Das Vorliegen eines Hydroxyls wurde durch eine Bande bei 3400 K wahrscheinlich gemacht; es fand sich aber kein Hinweis auf das Vorhandensein einer NH-Gruppe.

Der Habitus des UV-Spektrums (Abb. 1) sprach für ein einfach ungesättigtes Keton.

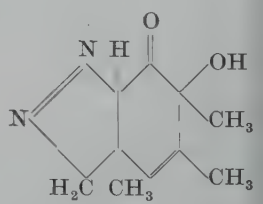
Wäre das Diazomethan an die der C=O-Gruppe benachbarte Doppelbindung in der bisher bei o-Chinolacetaten beobachteten Weise addiert worden, so hätte eine Verbindung der Strukturformel III a oder IV entstehen müssen. Gegen diese Annahme sprach jedoch das IR-Spektrum unserer Verbindung. Die bei III a für eine NH-Gruppe, bei IV für eine unkonjugierte CO-Gruppe zu erwartenden charakteristischen Absorptionen wurden nicht gefunden.



Ia: $R_1 = COCH_3$, $R_2 = CH_3$
b: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$
II: $R_1 = R_2 = H$



III a: $R = CH_3$
b: $R = H$

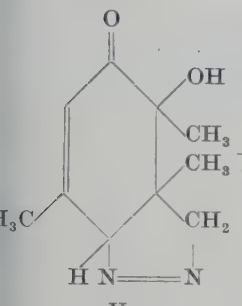


IV

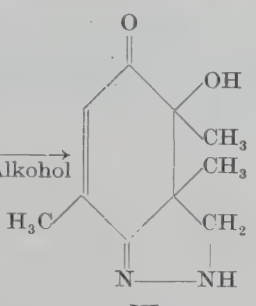
Für unser Additionsprodukt stehen somit die Strukturen V oder VI zur Diskussion; da sich aber das IR- und UV-Spektrum (einfach konjugiertes Keton, keine NH-Gruppe) nur mit der Strukturformel V in Einklang bringen läßt, schreiben wir unserer Verbindung diese Struktur zu.

---

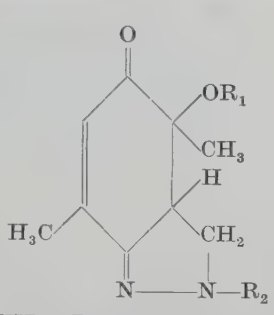
[3] *H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).



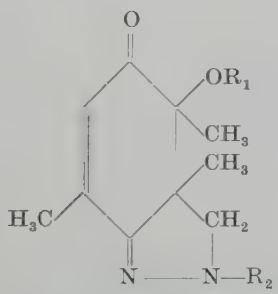
V



VI



VIIa: $R_1 = H$, $R_2 = COCH_3$
b: $R_1 = R_2 = COCH_3$
c: $R_1 = COCH_3$, $R_2 = H$



VIIIa: $R_1 = H$, $R_2 = COCH_3$
b: $R_1 = R_2 = COCH_3$

Wir konnten diese Annahme durch folgende Umsetzung weiter sichern: Während die primären Anlagerungsverbindungen der o-Chinolacetate beim Erhitzen Essigsäure abspalten und Hydroxyindazole bilden[1], ließ sich V unzersetzt im Vak. sublimieren. Bei längerem Erhitzen auf 150° trat aber offenbar eine Umlagerung ein, da eine Verbindung von gleicher Molekularformel, jedoch mit anderen Eigenschaften erhalten wurde. Eine Wasserabspaltung in Analogie zur Essigsäureabspaltung bei den Anlagerungsverbindungen der o-Chinolacetate war aber nicht erfolgt.

Dasselbe Umlagerungsprodukt wurde auch durch Behandlung von V mit alkohol. HCl erhalten. Die schwache gelbe Farbe der umgelagerten Verbindung deutete auf ein höher konjugiertes System hin. Das IR-Spektrum ließ eine OH-Gruppe (3590 K), eine NH-Gruppe (3390 K) und eine konjugierte C=O-Gruppe erkennen. Das UV-Spektrum (Abb. 1), das ein Hauptmaximum bei 347 mμ zeigt, läßt auf das Vorhandensein eines doppelt konjugierten Carbonylsystems schließen. Alle diese Befunde legen für das Umlagerungsprodukt die Struktur VI nahe. Thermisch oder durch Säureeinwirkung kann demnach V unter Bindungswechsel eines Protons zu dem doppelt konjugierten System VI umgelagert werden. Bei der Anlagerungsverbindung von Diazomethan an das 2,5-Dimethyl-o-

chinolacetat tritt diese Isomerisierung anscheinend sehr leicht ein, so daß, wie früher beschrieben[2], nur das Folgeprodukt VII c gefaßt werden konnte, während in unserem Fall das primäre Anlagerungsprodukt V erhalten wurde.

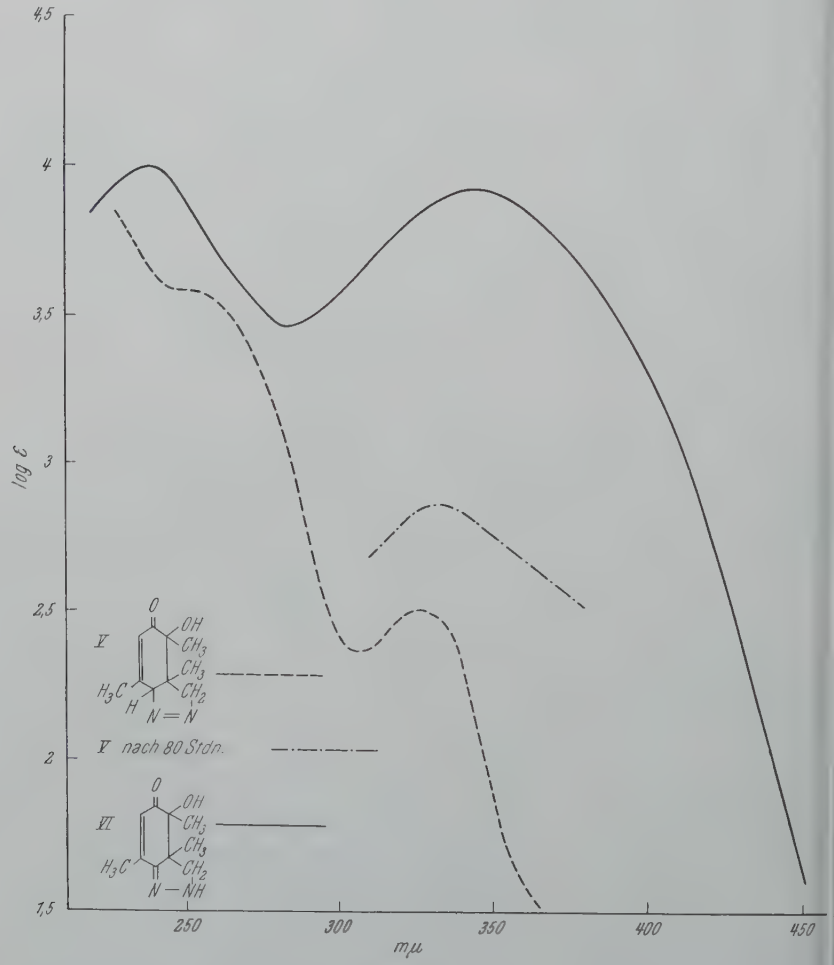


Abb. 1

Die Umlagerung von V in VI vollzog sich in alkohol. Lösung langsam auch bei Zimmertemperatur: Nach 80stdg. Stehen zeigte eine alkohol. Lösung von V im UV-Spektrum eine deutliche Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen und höheren Extinktionswerten (Abb. 1).

Die Umlagerungsreaktion steht in Übereinstimmung mit der von

v. Auwers[4, 5] gemachten Beobachtung, daß sich die Δ^1-Pyrazoline thermisch oder durch Säureeinwirkung in die Δ^2-Pyrazoline umlagern.

Durch Einwirkung von Keten auf eine Lösung von VI in absol. Benzol oder durch Acetylierung mit Acetanhydrid entstand ein Monoacetat. Da

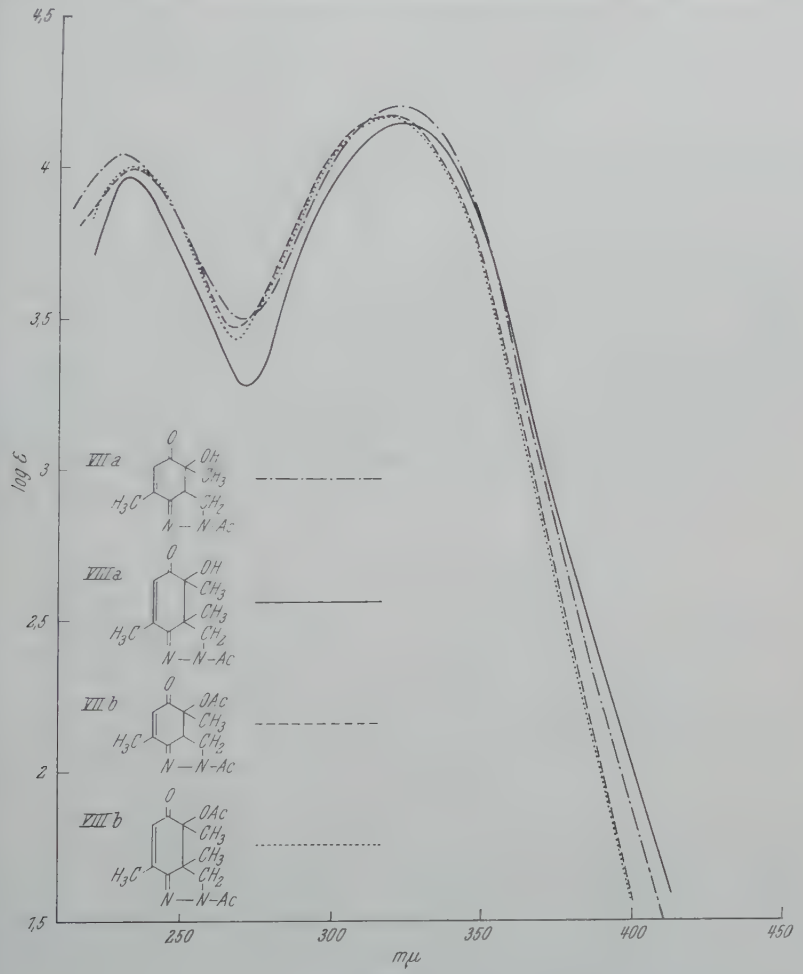


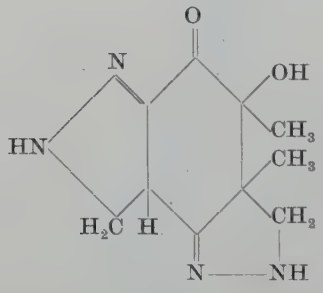
Abb. 2

dieses im IR-Spektrum eine freie OH- (3330 K) und eine N-Acetylgruppe (1679 K) erkennen läßt, schreiben wir ihr die Konstitution VIII a zu. Das UV-Spektrum von VIII a ist ident mit dem der analog gebauten Verbindung VII a (Abb. 2).

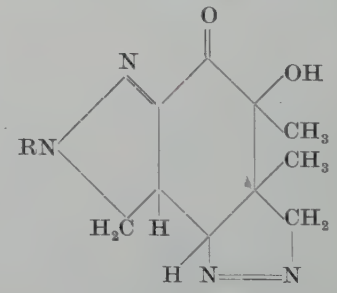
[4] *K. v. Auwers* und *E. Cauer*, Ann. Chem. **470**, 284 (1929).
[5] *K. v. Auwers* und *F. König*, Ann. Chem. **496**, 27, 252 (1932).

Mit Acetanhydrid und Pyridin konnte in VI sowohl die OH- als auch die NH-Gruppe acetyliert werden. Das IR-Spektrum des so erhaltenen Diacetats VIII b zeigte Banden bei 1752 K (—$OCOCH_3$), 1700 K (> $NCOCH_3$) und 1678 K (konjugierte C=O-Gruppe). Das UV-Spektrum (Abb. 2) stimmte mit dem von VII b überein. Zu VIII b führte auch die Behandlung von V oder VIII a mit Acetanhydrid und Pyridin; es tritt also gleichzeitig mit der Acetylierung der OH-Gruppe die Umlagerung zum höher konjugierten System ein.

Im Anschluß an die Anlagerung von Diazomethan an das 2,3,5-Trimethyl-o-chinol untersuchten wir auch die Reaktion des 2,3-Dimethyl-o-chinols II. Wieder bildete sich in guter Ausbeute (62%) ein Addukt. Die Analysenwerte ergaben aber die Molekularformel $C_{10}H_{14}N_4O_2$, so daß wir eine Anlagerung von 2 Molekülen Diazomethan an X annehmen mußten. Die im IR-Spektrum bei 3260 K auftretende Bande ist einer NH-Gruppe zuzuschreiben, die bei 1677 K liegende einer stark konjugierten C=O-Gruppe, wahrscheinlich einer N=C—C=O-Gruppierung. Mit den Befunden der IR-Analyse lassen sich in Analogie zur Addition von Diazomethan an das 2,3,5-Trimethyl-o-chinol die Formeln IX und X a in Einklang bringen. Eine Entscheidung zugunsten einer der beiden



IX



Xa: R = H
b: R = $COCH_3$

möglichen Strukturen ließ sich durch die Acetylierung treffen. Eine Verbindung der Struktur IX hätte unter milden Bedingungen an den beiden NH-Gruppen acetyliert werden und ein Diacetat bilden sollen, eine Verbindung der Struktur X a konnte hingegen unter gleichen Bedingungen nur ein Monoacetat liefern.

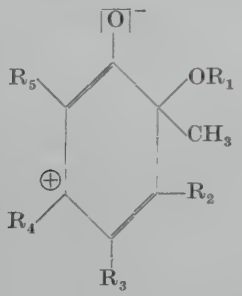
Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid bildete sich ein Monoacetat X b. Für die Struktur von X b spricht der Befund der IR-Analyse: Eine Bande bei 3320 K deutet auf eine OH-Gruppe, eine bei 1683 K auf eine konjugierte C=O-Gruppe. Die Bande bei 1670 K könnte als C=N-, die bei 1575 als N=N-Gruppierung gedeutet werden. Auf Grund der Bildung dieses Monoacetates können wir dem Anlagerungsprodukt von Diazomethan an II die Struktur X a zuschreiben.

Auffällig und noch einer Erklärung bedürftig ist die Tatsache, daß es trotz schärfster Acetylierungsbedingungen nicht gelang, die OH-Gruppe in Xa und Xb zu acetylieren. Auch eine Umlagerung der Δ^1-Pyrazolinstruktur in die Δ^2-Struktur ließ sich nicht erreichen. Offenbar ist diese Isomerisationsreaktion wegen des Fehlens einer Konjugation in Xa nicht möglich.

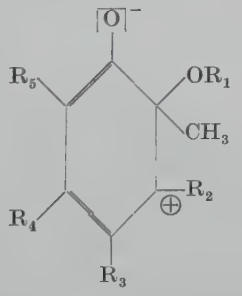
Aus unseren Versuchen über die Anlagerung von Diazomethan an o-Chinole lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Wie die Grenzstrukturen XI und XII erkennen lassen, ist die Addition von Diazomethan in der Grenzstruktur $|\overline{C}H_2—\overset{+}{N}{=}N|$ an o-Chinole ($R_1 = H$) prinzipiell in zwei Richtungen möglich.

Während o-Chinolacetate mit freier 5- und 6-Stellung ($R_4{=}R_5{=}H$, $R_1{=}COCH_3$) Diazomethan an die zur CO-Gruppe benachbarte Doppelbindung addieren, lagern die entsprechenden o-Chinole A ($R_1{=}R_4{=}R_5{=}H$) CH_2N_2 an die entferntere Doppelbindung an. Offenbar behindert bei den o-Chinolacetaten die räumliche Ausdehnung der Acetoxylgruppe den Angriff des Diazomethans am C-Atom 3, so daß es bevorzugt am C-Atom 5 (Grenzstruktur XI) angreift und so nur die entsprechenden Additionsprodukte entstehen.



XI



XII

2. Aus der Anlagerungsreaktion von 2 Molekülen Diazomethan an das 2,3-Dimethyl-o-chinol II läßt sich schließen, daß zuerst die Addition des CH_2N_2 an der 3,4-Stelle des Chinols eintritt und dann erst in der 5,6-Stellung. Wäre nämlich zuerst die Anlagerung in 5- und 6-Stellung erfolgt, so wäre ein System III b mit isolierter C=C-Bindung entstanden. Solche Verbindungen lagern aber nach unseren bisherigen Erfahrungen Diazomethan nicht an, was auch mit den Angaben von *Huisgen*[6] übereinstimmt.

---

[6] *R. Huisgen*, Angew. Chem. **67**, 439 (1955).

Experimenteller Teil

Addition von Diazomethan an das 2,3,5-Trimethyl-o-chinol I b

4 g Ib wurden in 20 ml reinem Äther gelöst und eine frisch destillierte äther. Diazomethanlösung (3fache molare Menge) zugefügt. Nach kurzer Zeit schieden sich fast farblose Kristalle in langen Nadeln ab. Wir ließen die Lösung noch 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, stellten dann auf Eis und filtrierten die abgeschiedenen Kristalle ab. Durch Einengen der äther. Mutterlauge gewannen wir eine zweite Kristallfraktion. Gesamtausb. an V: 4,85 g (85% d. Th.). Die Verbindung ließ sich bei 125°/15 Torr unzersetzt sublimieren. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 134—135°.

$C_{10}H_{14}N_2O_2$ (194, 2). Ber.: C 61,83, H 7,27, N 14,42.
Gef.: C 61,54, H 7,32, N 14,68.

Thermische Umlagerung von V zu VI

290 mg V wurden in einem zugeschmolzenen Glasrohr in einem Heizofen 40 Min. auf 150—160° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die dunkelbraune Schmelze. Wir reinigten die Verbindung durch Sublimation (15 Torr, 125°). Ausb. an VI 170 mg (60% d. Th.). Die Kristalle sind schwach gelb gefärbt. Beim Erwärmen tritt ein eigentümlicher schimmelartiger Geruch auf. Die Verbindung ist ziemlich schwer in Äther löslich, gut dagegen in Alkohol. Schmp. 149—151°.

$C_{10}H_{14}N_2O_2$ (194, 2). Ber.: C 61,83, H 7,27, N 14,42.
Gef.: C 61,85, H 7,57, N 14,20.

Umlagerung von V zu VI mit Säure

1,5 g V wurden in 30 ml absol. Methanol gelöst; dann leiteten wir unter Kühlung bis zur Sättigung trockenes HCl-Gas ein. Die Lösung färbte sich zuerst rot, dann dunkelbraun, nach 15stdg. Stehen hatte sie eine dunkelgrüne Farbe angenommen. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der teilweise kristallisierende grüne Rückstand löste sich mit roter Farbe in Wasser. Zur Entfernung von Säure wurde die wäßrige Lösung mit Bicarbonat neutralisiert und eingedampft. Aus dem Rückstand sublimierten wir bei 0,01 Torr (120°) 0,9 g (60% d. Th.) einer gelb gefärbten Verbindung, Schmp. 149—151°; keine Schmp.-Depression mit VI.

Darstellung von VIII a durch Acetylierung von VI

a) mit *Acetanhydrid:* 70 mg VI wurden mit 3 ml Acetanhydrid 30 Min. auf 60° erhitzt. Wir destillierten das überschüssige Acetanhydrid im Vak. ab, rieben mit Äther an und sublimierten die erhaltenen gelben Kristalle bei 150°/15 Torr. Die Verbindung VIII a ist in Äther schwer löslich, hingegen leicht in Alkohol. Ausb. 70 mg (57% d. Th.), Schmp. 156—157°.

$C_{12}H_{16}N_2O_3$ (236,3). Ber. C 61,00, H 6,83, N 11,86.
Gef. C 61,01, H 6,89, N 11,95.

b) mit *Keten:* 100 mg VI wurden in 10 ml absol. Benzol gelöst und während 2 Stdn. ein kräftiger Strom Keten durchgeleitet. Die anfangs farblose Lösung färbte sich dunkel. Wir stellten den Trockenrückstand her und destil-

lierten im Kugelrohr bei 1 Torr. Nach einem geringen farblosen Vorlauf, der nicht weiter untersucht wurde, destillierte die Hauptmenge bei 160—170° unter teilweiser Zersetzung. Beim Anreiben mit Äther kristallisierte das zähe, gelbe Öl. Beim Misch-Schmp. mit VIII a trat keine Depression ein. Ausb. 50 mg (40% d. Th.).

Acetylierung von V

100 mg V wurden, wie beim vorigen Versuch beschrieben, mit Keten behandelt. Nach gleichartiger Aufarbeitung erhielten wir 40 mg, d. s. 33% d. Th., an VIII a.

Darstellung des Diacetates VIII b

a) aus V: 0,2 g V wurden in 10 ml Acetanhydrid und 1 ml absol. Pyridin gelöst. Wir kochten 3 Stdn. unter Rückflußkühlung und destillierten dann das überschüssige Lösungsmittel bei 10 Torr ab. Der Rückstand kristallisierte nach Anreiben. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Blaßgelbe Kristalle. Ausb. 0,16 g (59% d. Th.) an VIII b. Schmp. 127—128°.

$C_{14}H_{18}N_2O_4$ (278,3). Ber. C 60,42, H 6,52, N 10,07.
Gef. C 60,41, H 6,56, N 10,45.

b) aus VI: 0,2 g VI wurden, wie unter a) beschrieben, acetyliert. Ausb. 0,15 g (55% d. Th.), Schmp. 127—128°, keine Schmp.-Depression mit der nach a) erhaltenen Verbindung VIII b.

c) aus VIII a: Auch aus VIII a konnte die Verbindung VIII b durch Acetylierung wie unter a) angegeben erhalten werden. Schmp. 127—128°. Keine Depression des Schmp. mit den nach a) und b) erhaltenen Verbindungen.

Addition von Diazomethan an 2,3-Dimethyl-o-chinol II

0,8 g II wurden in 10 ml Äther gelöst und mit einem 5fachen Überschuß einer frisch destillierten äther. Diazomethanlösung versetzt. Wir ließen über Nacht im Kühlschrank stehen und saugten am folgenden Morgen die ausgefallenen, leicht gelb gefärbten Kristalle ab. Ausb. 0,8 g (62% d. Th.). Zur Analyse wurde die Verbindung X a aus Methanol umgelöst. Schmp. 220 bis 225° unter Gasentwicklung. Die Verbindung ist fast unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und nicht unzersetzt sublimierbar.

$C_{10}H_{14}N_4O_2$ (222,2). Ber. C 54,06, H 6,35, N 25,21.
Gef. C 54,49, H 6,40, N 25,83.

Darstellung von X b

a) mit *Acetanhydrid:* 0,13 g X a wurden in 5 ml Acetanhydrid unter Erwärmen auf 60° gelöst. Nach 30 Min. hatten sich weiße Kristalle abgeschieden, die nach Vertreiben des überschüssigen Lösungsmittels im Vak. aus Alkohol umgelöst wurden. Ausb. 0,12 g (77% d. Th.). Die Verbindung X b ist nicht destillierbar und sehr schwer löslich in Äther und Methanol. Schmp. 248—251° (Sintern ab 240°).

$C_{12}H_{16}N_4O_3$ (264,3). Ber. C 54,55, H 6,10, N 21,60.
Gef. C 54,59, H 6,29, N 21,50.

b) mit *Acetanhydrid und Pyridin:* 100 mg X a, 2 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid wurden 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Eindampfrückstand kristallisierte beim Anreiben mit Äther. Die weißen Kristalle schmolzen bei 249—251° unter Zers. und gaben keine Depression mit X b. Ausb. 50 mg (42% d. Th.).

c) mit *Acetanhydrid und Keten:* Durch eine Lösung von 100 mg X a in 20 ml Acetanhydrid wurde 3 Stdn. Keten geleitet. Es entstanden weiße Kristalle, die nach der Mischprobe mit X b identisch waren. Ausb. 70 mg (59% d. Th.).

Die Analysen führte Herr Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolabor des Analytischen Universitätsinstitutes aus.

Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch* auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Mod. 21) aufgenommen und interpretiert. Die UV-Spektren wurden in alkohol. Lösung aufgenommen.

Über die Beziehung der Dielektrizitätskonstanten zur Oberflächenspannung und zur Viskosität

Von

C. V. Suryanarayana

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Annamalai, Annamalainagar, Süd-Indien

(Eingegangen am 20. Juli 1959)

Es wird gezeigt, daß das Verhältnis der elektrischen Volumspolarisation zur vierten Wurzel der Oberflächenspannung für verschiedene Flüssigkeiten in einem großen Temperaturbereich bemerkenswert konstant ist. Ebenso konstant bleibt auch bei nicht assoziierten Flüssigkeiten das Verhältnis der elektrischen Volumspolarisation zur achten Wurzel der Viskosität. Die Natur der intermolekularen Kräfte wird kurz diskutiert.

Die Dielektrizitätskonstante wurde bisher noch nie mit der Oberflächenspannung und der Viskosität in zahlenmäßigen Zusammenhang gebracht. In dieser Arbeit wird die Auffindung eines solchen Zusammenhanges erfolgreich versucht.

Sugdens Parachor[1]

$$[P]_\sigma = \frac{M\,\sigma^{1/4}}{\rho_l - \rho_g} \qquad (1)$$

kann — bei Vernachlässigung der Dichte des Dampfes ρ_g — auch geschrieben werden:

$$[P]_\sigma = \frac{M\,\sigma^{1/4}}{\rho_l} \qquad (2)$$

Die Gl. (1) gründet sich auf die bemerkenswerte Temperaturunabhängigkeit[2] des *Macleod*schen Ausdruckes für die Oberflächenspannung. Die

---

[1] *S. Sugden*, J. Chem. Soc. [London] **125**, 32 (1924).

[2] *D. B. Macleod*, Trans. Faraday Soc. **19**, 38 (1923).

elektrische Molpolarisation ist durch die *Clausius-Mosotti*sche Beziehung gegeben zu

$$[P]_\varepsilon = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho_l} \tag{3}$$

Sie ist ebenfalls temperaturunabhängig. Kürzt man $(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)$ mit L ab, so läßt sich Gl. (3) auch schreiben:

$$[P]_\varepsilon = L \frac{M}{\rho_l} \tag{4}$$

Bei Division der Gl. (4) durch Gl. (2) erhält man

$$\frac{L}{\sigma^{1/4}} = \frac{[P]_\varepsilon}{[P]_\sigma} = \text{const.} \tag{5}$$

Friend und *Hargreaves*[3] fanden, daß

$$\frac{M \eta^{1/3}}{\rho_l + 2\rho_g} = \text{const.} \tag{6}$$

Vernachlässigt man in der letzten Gleichung $2\rho_g$, so erhält man

$$\frac{M \eta^{1/3}}{\rho_l} = [R]_\eta = \text{const.} \tag{7}$$

worin $[R]_\eta$ als Rheochor bezeichnet wurde. Die Division der Gl. (4) durch Gl. (7) liefert schließlich

$$\frac{L}{\eta^{1/3}} = \frac{[P]_\varepsilon}{[R]_\eta} = \text{const.} \tag{8}$$

Die Gln. (5) und (8) müssen allgemein auf alle Flüssigkeiten anwendbar sein. Leider sind in der Literatur nicht genügend Daten verfügbar, um diese beiden Gleichungen vollständig zu verifizieren. Jedoch wurden mit Schwierigkeiten Daten[4] für Benzol, Toluol, n-Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol, Diäthyläther, Essigsäure, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Phenol[5] und Wasser[6] erhalten, die meisten von diesen für ein enges Temperaturintervall. In einigen wenigen Fällen wurden die benötigten Werte für die gewünschten Temperaturen durch Interpolation erhalten, wobei innerhalb des betrachteten engen Temperaturbereiches ein linearer Zusammenhang angenommen wurde. Alle Berechnungen sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

---

[3] *J. N. Friend* und *W. D. Hargreaves*, Phil. Mag. **34**, 643, 810 (1943); **35**, 57, 136, 619, 643 (1944); **37**, 120, 201 (1946).

[4] *J. Timmermans*, Physico-Chem. const. of Pure Organic Cpds, Amsterdam 1950.

[5] *K. M. Somasundaram*, Thesis accepted for the Ph. D. Degree, Annamalai Univ. 1958.

[6] *N. A. Lange*, Handbook of Chemistry, Sandusky, Ohio (1949).

Tabelle 1: Benzol

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
10	2,302	0,3028	30,26	—	—	0,1291
15	2,293	0,3011	29,55	0,00696	0,5607	0,1291
20	2,283	0,2995	28,88	0,00649	0,5622	0,1291
25	2,273	0,2980	28,21	0,00599	0,5649	0,1293
30	2,263	0,2963	27,61	0,00566	0,5657	0,1292
35	2,256	0,2951	26,99	0,00520	0,5697	0,1294
40	2,252	0,2944	26,25	0,00482	0,5735	0,1300
45	2,233	0,2913	25,69	0,00469	0,5694	0,1294
55	2,213	0,2873	24,28	0,00403	0,5724	0,1294
65	2,194	0,2847	23,56	0,00376	0,5722	0,1292

Tabelle 2: n-Hexan

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	1,904	0,2316	18,94	0,00337	0,4718	0,1110
20	1,897	0,2302	18,42	0,00318	0,4724	0,1110
25	1,889	0,2287	17,91	0,002957	0,4736	0,1112
30	1,875	0,2258	17,40	0,00278	0,4712	0,1106
35	1,872	0,2252	16,90	—	—	0,1114

Tabelle 3: Toluol

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	2,4074	0,3192	29,10	0,00623	0,6023	0,1374
20	2,3799	0,3151	28,52	0,00587	0,5988	0,1363
30	2,3523	0,3106	27,40	0,00526	0,5985	0,1375

Tabelle 4: Cyclohexan

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	2,031	0,2558	25,64	0,01056	0,4517	0,1137
20	2,023	0,2537	24,99	0,00977	0,4525	0,1134
25	2,020	0,2537	24,36	0,00888	0,4581	0,1142
30	2,007	0,2512	23,82	0,00820	0,4580	0,1137
35	1,997	0,2496	23,24	0,00750	0,4602	0,1137

Tabelle 5: Essigsäure

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$
20	6,170	0,6328	0,01223	1,097
25	6,195	0,6339	0,01132	1,110
30	6,233	0,6354	0,01040	1,129
40	6,309	0,6389	0,009013	1,151
50	6,401	0,6428	0,007888	1,177
60	6,512	0,6477	0,007012	1,204
70	6,631	0,6524	0,00625	1,230
80	6,800	0,6591	0,005605	1,260

Tabelle 6: Tetrachlorkohlenstoff

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
0	2,273	0,2980	29,38	0,01329	0,5114	0,1280
10	2,254	0,2947	28,05	0,01132	0,5151	0,1280
15	2,245	0,2932	27,36	0,01038	0,5190	0,1282
20	2,234	0,2915	26,76	0,00965	0,5206	0,1281
25	2,227	0,2902	26,12	0,008876	0,5238	0,1283
30	2,217	0,2885	25,57	0,00843	0,5242	0,1283
35	2,206	0,2867	24,98	0,00798	0,5244	0,1282
40	2,200	0,2858	24,41	0,00739	0,5274	0,1285
50	2,182	0,2828	23,22	0,00651	0,5306	0,1288
60	2,165	0,2798	22,38	0,00585	0,5321	0,1286
70	2,148	0,2768	—	0,00527	0,5333	—

Tabelle 7: Chloroform

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	4,902	0,5654	28,60	0,00596	1,073	0,2444
20	4,813	0,5597	27,28	0,00568	1,068	0,2448
25	4,724	0,5538	26,50	0,00545	1,062	0,2448
30	4,636	0,5479	25,89	0,00514	1,059	0,2429

Tabelle 8: Äthylalkohol

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
0	27,88	0,8995	—	0,01785	1,488	—
10	26,41	0,8943	23,20	0,01451	1,518	0,4074
20	25,00	0,8888	22,32	0,01216	1,543	0,4089
25	24,25	0,8857	21,85	0,01068	1,562	0,4096
35	22,79	0,8790	21,11	0,008683	1,592	0,4102
45	21,53	0,8724	—	0,007292	1,614	—
55	20,21	0,8648	—	0,006510	1,623	—

Tabelle 9: Diäthyläther

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
0	4,803	0,5590	—	0,00279	1,166	—
10	4,575	0,5438	18,18	0,00268	1,140	0,2633
15	4,476	0,5368	17,62	0,00247	1,137	0,2620
20	4,376	0,5295	17,06	0,00235	1,129	0,2605
25	4,265	0,5212	16,51	0,00224	1,118	0,2585
30	4,152	0,5124	15,95	0,00214	1,105	0,2564

Tabelle 10: Nitrobenzol

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	36,85	0,9228	43,95	0,3583
20	35,97	0,9210	43,35	0,3590
25	34,89	0,9187	42,76	0,3591
30	33,97	0,9164	42,17	0,3596

Tabelle 11: Schwefelkohlenstoff

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ε	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm^{-1})	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	2,638	0,3532	33,07	0,00383	0,7081	0,1472
20	2,632	0,3523	32,25	0,00367	0,7101	0,1478
25	2,625	0,3514	31,52	0,00355	0,7112	0,1483
30	2,617	0,3501	30,79	0,00343	0,7117	0,1489

Tabelle 12: Phenol

Temp. °C	Dielektrizitäts-konstante ε	Volumpolari-sation L	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$
41,5	11,78	0,7823	0,03200	1,203
42,3	11,72	0,7814	0,03088	1,207
49,8	11,10	0,7709	0,02287	1,236
50,6	11,03	0,7696	0,02219	1,239
58,1	10,48	0,7597	0,01712	1,263
60,7	10,32	0,7563	0,01575	1,323
64,8	10,03	0,7508	0,01375	1,283
65,4	9,98	0,7498	0,01350	1,322
65,5	9,97	0,7496	0,01344	1,285
65,9	9,95	0,7491	0,01325	1,249

Tabelle 13: Wasser

Temp. °C	Dielektrizi-tätskonstante ε	Volumpolari-sation L	Oberflächen-spannung σ [dyn cm^{-1}]	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
0	88,00	0,9668	75,64	0,01792	1,599	0,3278
5	86,04	0,9658	74,92	0,01519	1,630	0,3283
10	84,11	0,9651	74,22	—	—	0,3288
15	82,22	0,9645	73,49	0,01140	1,688	0,3294
18	81,10	0,9638	73,05	0,01056	1,702	0,3297
20	80,36	0,9636	72,75	0,01005	1,712	0,3299
25	78,54	0,9627	71,97	0,008937	1,736	0,3306
30	76,75	0,9618	71,18	0,008007	1,758	0,3311
35	75,00	0,9610	70,38	0,007225	1,780	0,3317
40	73,28	0,9601	69,56	0,006560	1,808	0,3324
45	71,59	0,9594	68,74	0,005988	1,820	0,3334
50	69,94	0,9585	67,91	0,005494	1,837	0,3339
55	68,32	0,9572	—	0,005064	1,854	—
60	66,74	0,9563	66,18	0,004688	1,869	0,3391
70	63,68	0,9545	64,42	0,004061	1,900	0,3368
80	60,76	0,9521	62,61	0,003565	1,926	0,3384
90	57,98	0,9499	60,75	0,003165	1,945	0,3402
100	55,33	0,9475	58,85	0,002838	1,972	0,3420

Diskussion

Abgesehen von einigen Abweichungen bei Wasser wird die Gl. (5) von allen untersuchten Flüssigkeiten ausgezeichnet erfüllt. Die größte Abweichung beträgt bei Wasser zwischen 0 und 100° C rund 4%. Natürlich werden in engeren Temperaturbereichen die Abweichungen nicht merkbar. Interessanterweise gehorchen der Gl. (5) sowohl nicht-polare Verbindun-

gen wie Benzol, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff, als auch polare wie Nitrobenzol und Chloroform sowie assoziierte, wie Äthylalkohol.

Gl. (8) wird erfüllt bei Benzol, Toluol, Cyclohexan, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und n-Hexan. Äthylalkohol, Essigsäure, Wasser und in gewissem Maße auch Phenol zeigen beachtliche Abweichungen. Diese scheinen mit Molekülassoziationen zusammenzuhängen, die zunehmenden inneren Druck der Flüssigkeit verursachen. Wie auch die Rechnungen von *Friend* und *Hargreaves* (l. c.) zeigen, scheint der Rheochor assoziierter Flüssigkeiten von der Temperatur abzuhängen. Für einen weiteren Fortschritt in dem Bemühen, die Dielektrizitätskonstante in einen zahlenmäßigen Zusammenhang mit der Viskosität zu bringen, ist das Auffinden eines modifizierten Ausdrucks für den Rheochor Voraussetzung, der wie der für den Parachor temperaturunabhängig sein müßte. Entsprechend den Darlegungen von *Fowler*[7] und *Lennard-Jones* und *Corner*[8] sollte der Ausdruck von *Macleod* theoretisch nur in der Umgebung des kritischen Punktes gelten; seine Gültigkeit bei anderen Temperaturen kann aber als eine Kompensation der zu erwartenden Abweichungen durch sekundäre Effekte betrachtet werden.

Es läßt sich zeigen, daß die Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante, Oberflächenspannung und Viskosität aus der Abhängigkeit dieser drei Größen vom inneren Druck der Flüssigkeiten erwachsen. Verschiedene Autoren[10, 11, 12, 13, 14, 15] haben die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und innerem Druck dargelegt. Andere Autoren[16, 17, 18, 19] beschäftigten sich mit der Beziehung zwischen innerem Druck und Viskosität. *McLewis*[20] und *Coomber*[21] wiesen auf die annähernde Proportionalität zwischen innerem Druck und Dielektrizitätskonstante hin.

In den Gl. (5) und (8) stellt L die Volumspolarisation dar, während die Nenner, entsprechend ihrer Beziehung zur Dichte, Raumfaktoren

---

[7] *R. H. Fowler*, Proc. Roy. Soc. **159**, 229 (1937).
[8] *J. E. Lennard-Jones* and *J. Corner*, Trans. Faraday Soc. **36**, 1156 (1940).
[9] *T. Young*, Phil. Trans. Roy. Soc. **1**, 65 (1805).
[10] *P. S. Laplace*, Oeuvres, **4**, 389.
[11] *I. Traube*, Z. physik. Chem. **68**, 289 (1909).
[12] *J. Fraenkel*, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **50**, 5 (1918); ibid. **49**, 87.
[13] *A. P. Mathews*, J. Phys. Chem. **20**, 554—596 (1916).
[14] *J. J. Plàcinteanu*, Z. Phys. Chem. **113**, 290 (1924).
[15] *P. Walden*, Z. Phys. Chem. **66**, 385 (1907).
[16] *L. Grunberg* und *A. H. Nissan*, Nature [London] **154**, 146 (1944).
[17] *J. N. Friend*, Trans. Faraday Soc. **34**, 814 (1938).
[18] *B. Völlmer*, ref. in Z. Phys. Chem. **16**, 176 (1895).
[19] *W. Herz*, Z. Elektrochem. **32**, 210 (1926).
[20] *W. C. McLewis*, Phil. Mag. **28**, 104.
[21] *D. I. Coomber*, Trans. Faraday Soc. **35**, 304 (1939).

sind, woraus folgt, daß die Brüche im Wesentlichen Raumfunktionen sind. Ferner bringen sie ihre Beziehungen zu den intermolekularen Anziehungskräften zusätzlich mit Kraftfunktionen in Zusammenhang. Daher sind die Faktoren der Gln. (5) und (8) im wesentlichen Raum-Kraft-Funktionen.

Die Diskussion ihres Ursprunges wurde im Hinblick auf die Molekülkräfte als eine wichtige Frage angesehen. *Debye* führte die Anziehungskräfte zwischen Molekülen auf elektrostatische Wechselwirkungen zurück[22], während *McLewis* (l. c.) die Hypothese vertrat, die gegenseitige Anziehung der Moleküle sei elektromagnetischer und nicht elektrostatischer Natur. *Tokio Takeuchi*[23] zeigte, daß sich die Oberflächenspannung verkehrt proportional zur Dielektrizitätskonstante ändern müßte, wenn die Molekülanziehung auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhe, während bei elektromagnetischer Natur der Molekülanziehung die Änderung der Oberflächenspannung verkehrt proportional zu der der Permeabilität und daher direkt proportional zu der der Dielektrizitätskonstante erfolgen müßte. Er stellte für eine größere Anzahl von Verbindungen fest, daß die Molekülattraktion im wesentlichen auf elektromagnetischen Wechselwirkungen beruhen müsse. Die Gültigkeit der Gl. (5) schließt in sich, daß bei den meisten der von mir in den vorstehenden Tabellen untersuchten Verbindungen die Anziehungskräfte elektromagnetischer Natur sind. Vielleicht gehen die Abweichungen, die Wasser gegenüber Gl. (5) zeigt, darauf zurück, daß die Anziehungskräfte zwischen den Wassermolekülen mehr elektrostatischer Natur sind. Das kann auch andrerseits aus dem durch die H-Brückenbindungen verursachten abnormal hohen inneren Druck des Wassers geschlossen werden.

Damit erhebt sich aber die Frage, ob alle Substanzen mit intermolekularen H-Brücken rein elektrostatische Anziehungskräfte haben. Gl. (5) wird von Äthylalkohol, der bekanntlich intermolekulare H-Brücken bildet, gut befriedigt, was den Schluß nahelegt, daß die Anziehungskräfte im Äthylalkohol elektromagnetischer Natur sind. Als Ergebnis eines umfangreichen Literaturstudiums zeichnet sich die Ansicht ab, daß normalerweise die zwischenmolekularen Kräfte in allen Flüssigkeiten elektromagnetischen Ursprunges sind, denen in bestimmten Fällen, insbesonders wenn intermolekulare H-Brückenbindungen eine Rolle spielen, elektrostatische Wechselwirkungskräfte superponiert sind. Im Eis und in einem gewissen, von der Temperatur abhängigen Ausmaß auch im Wasser ist jedes Sauerstoffatom von vier labilen H-Bindungen umgeben. Die Alkoholmoleküle können nur zwei H-Bindungen bilden. Daher manifestiert sich bei Wasser eine stärkere Superponierung der elektrostatischen Kräfte, was sich auch

[22] *P. Debye*, Z. Physik **22**, 303 (1921).
[23] *Tokio Takeuchi*, Proc. Phys. Math. Soc. Japan [3] **2**, 192 (1920).

durch den sehr hohen inneren Druck zeigt. Im Äthylalkohol scheint der elektrostatische Beitrag ziemlich klein zu sein. Natürlich ist die Stärke der H-Brückenbindung weitgehend von der Geometrie des betrachteten Moleküls, der Natur der Nachbaratome, der Resonanz und dem Säure-Basencharakter der Verbindung abhängig. Der elektrostatische Beitrag zu den zwischenmolekularen Anziehungskräften kann von der Stärke der H-Bindung abhängig sein. Wahrscheinlich lassen sich die bei Wasser beobachteten Abweichungen von Gl. (5) damit erklären.

Thermische Spaltung von Diels-Alder-Addukten, 1. Mitt.

Von

R. Riemschneider und E. Becker

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[1]

(Eingegangen am 2. November 1959)

Retrodien-Zerfallstemperaturen einiger Diels-Alder-Addukte werden ermittelt. Die Spaltung der Addukte wurde in Anwesenheit eines hochsiedenden thermostabilen Zusatz-Diens durchgeführt. Die aus dem Reaktionsgemisch möglichst rasch entfernte Dien-Komponente wurde als Maleinsäureanhydrid-Addukt identifiziert.

Den Anstoß für systematische Untersuchungen über die thermische Spaltung von *Diels-Alder*-Addukten gaben Versuche[2] über den Nachweis des Retrodien-Zerfalls von Hexachlordicyclopentadien, $C_{10}H_6Cl_6$ (I): Isolierung des Adduktes $C_{15}H_6Cl_{12}$ (II) aus dem durch Erhitzen von I auf 320° erhaltenen Reaktionsprodukt: Nicht umgesetztes I fungierte als Philodien gegenüber dem beim Retrodien-Zerfall von I frei werdenden Hexachlorcyclopentadien, C_5Cl_6 (III). Dieses Ergebnis stellt einen Spezialfall dar, der der besonderen Reaktionsfähigkeit von III gegenüber ungesättigten Verbindungen sowie der ausgezeichneten Thermostabilität von III[3] zuzuschreiben ist. Untersuchungen über den thermischen Zerfall von *Diels-Alder*-Addukten werden jedoch ganz allgemein möglich sein, wenn die thermische Spaltung eines Adduktes — zum Abbinden des frei werdenden Philodiens — in Gegenwart eines geeigneten zweiten sehr thermostabilen Diens durchgeführt und wenn für eine schnelle und weitgehende Entfernung der frei werdenden Dien-Komponente aus dem Reaktionsgemisch gesorgt wird. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt des hinzugefügten Diens müssen höher liegen als die für die Spaltung der Addukte benötigten Temperaturen. Das oben erwähnte Hexachlorcyclopentadien kommt wegen seines verhältnismäßig niedrigen Siedepunktes (236°) als Zusatz-Dien nicht in Frage; im allgemeinen liegen die Zerfallstemperaturen von Addukten über 250°[4]. Orientierungsversuche

[1] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[2] *R. Riemschneider*, Chem. Ber. **89**, 2697 (1956).

[3] III dimerisiert sich normalerweise nicht. Vgl. Mh. Chem. **91**, 22 (1960).

[4] Z. B. *O. Diels* und *K. Alder*, Ann. Chem. **460**, 98 (1928); *E. R. Littmann*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 586 (1935); *O. Diels* und *K. Alder*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 554 (1929).

aus dem Jahre 1955 ergaben, daß vor allem das bei 350° siedende trans, trans-1,4-Diphenyl-butadien[5] als Zusatz-Dien in Betracht kommt. Entsprechende Versuche mit einer Anzahl von *Diels-Alder*-Addukten aus cyclischen und acyclischen Dienen und Maleinsäureanhydrid (Tab. 1 und 2) haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Die aus cyclischen Dienen und Maleinsäureanhydrid synthetisierten Addukte (Tab. 1) lassen sich besser spalten als die aus acyclischen Dienen erhaltenen (Tab. 2). Die größere Instabilität der Addukte der Tab. 1 hängt vor allem damit zusammen, daß sie an den Additionszentren mehrfach substituiert sind und daß endocyclische Systeme an sich größeren Energieinhalt besitzen. Das Addukt aus Cyclohexadien und Maleinsäureanhydrid (Tab. 1, lfd. Nr. 1) ist stabiler als das α-Terpinen-Maleinsäureanhydrid-Addukt (Tab. 1, lfd. Nr. 3) mit höherer Substitution der Additionszentren. Hierher gehört auch die Beobachtung, daß die Alkylmaleinsäureanhydrid-Addukte leichter gespalten werden können als die Addukte aus unsubstituiertem Maleinsäureanhydrid und Dienen[6]. Die an beiden Additionszentren substituierten Addukte aus acyclischen Dienen und Maleinsäureanhydrid können ebenfalls leichter gespalten werden (Tab. 2, lfd. Nr. 7, 8) als monosubstituierte (Tab. 2, lfd. Nr. 1, 4, 5, 6) oder unsubstituierte (Tab. 2, lfd. Nr. 11). Die Doppelbindungsregel[7] ist nach wie vor erfüllt; besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die Beispiele Tab. 1, lfd. Nr. 5, 7 bzw. 6, 8: Spaltungsreaktion(en) in anderer Richtung bei 7 und 8 unter dem Einfluß der zweiten Doppelbindung. cis-ständige Substitution beeinflußt den thermischen Zerfall der acyclischen Addukte ungünstig. cis-trans-Beispiele sind: Tab. 2, lfd. Nr. 1, 2; 3, 5; 7, 9; 8, 10.

Experimenteller Teil

Thermische Spaltung von Diels-Alder-Addukten[8]. Apparatur: 75 ccm-Kolben mit Einwurfvorrichtung (Kolbenboden mit Glasperlen bedeckt), Ableitung zur Vorlage und Kühlfalle. Der Kolben wurde so erhitzt, daß das Thermometer in den Glasperlen die gewünschte Temperatur zeigte. Während ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur ging, wurden durch die Einwurfvorrichtung 15—30 g eines Gemisches von Addukt und trans, trans-1,4-Diphenyl-butadien[5] in kleinen Portionen eingetragen. Das Gemisch enthielt 15—20% mehr trans, trans-1,4-Diphenyl-butadien als zur Umsetzung der bei 100proz. Spaltung zu erwartenden philodienen Komponente erforderlich ist. Die in der Vorlage gesammelten Spaltprodukte wurden abgetrennt, getrocknet und an einer geeigneten Kolonne fraktioniert. Zur weiteren Identifizierung der erhaltenen Diene wurden diese in die bekannten Maleinsäureanhydrid-Addukte übergeführt (Mischschmp. mit Ausgangsaddukten)[9].

[5] *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, Helv. chim. Acta **11**, 98 (1928).

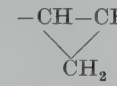
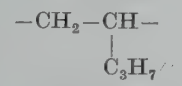
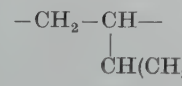
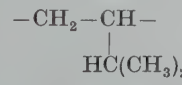
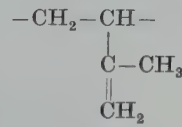
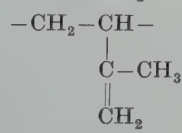
[6] *R. Riemschneider* und *E. Rauch*, unveröffentlicht.

[7] *O. Schmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 62 (1935); *H. Staudinger* und *A. Rheiner*, Helv. chim. Acta **7**, 24 (1924).

[8] In Anlehnung an eine für die Spaltung von $C_{10}H_6Cl_6$ ausgearbeitete Vorschrift[2].

[9] Literatur bei *M. C. Kloetzel*, Org. React. IV, 1 (Tab. 3—7); 1949.

Tabelle 1. Spaltung von mit den Resten X substituierten 3,6-endo Y-1,2,3,6-Tetrahydro-phthalsäureanhydriden in Gegenwart von Diphenylbutadien

Lfd. Nr.	X	Y	Spaltungstemp. °C	Isoliertes Dien		
					Ausb. %*	identifiziert als Maleinsäureanhydrid-Addukt vom Schmp. °C
1	—	$-CH_2-CH_2-$	310—325	Cyclohexadien	35	148
2	—		250—260	Norcaradien	70	
3	3-CH_3, 6-$CH(CH_3)_2$	$-CH_2-CH_2-$	270—300	α-Terpinen **	55	68
4	4-CH_3		280—310	α-Phellandren ***	45	120—122
5	4-CH_3, 5-CH_3		280—310	2-Methyl-p-menthadien	50	69
6	4-CH_3, 5-C_2H_5		280—310	2-Äthyl-p-menthadien	45	45
7	4-CH_3, 5-CH_3		280—310	2-Methyl-p-menthatrien	7	80
8	4-CH_3, 5-C_2H_5		280—310	2-Äthyl-p-menthatrien	5	

* Nach Rektifikation an einer Kolonne.
** β-Terpinen-haltig,
*** p-Cymol-haltig.

Tabelle 2. Spaltung von X-substituierten cis-1,2,3,6-Tetrahydro-phthalsäureanhydriden in Gegenwart von Diphenylbutadien

Lfd. Nr.	X	Spaltungstemp. °C	Isoliertes Dien	Ausb. % *	Identifiziert als Maleinsäureanhydrid-Addukt vom Schmp. °C
1	trans-3-CH_3	310—350	Piperylen	7	61
2	cis-3-CH_3	bis 360	—	—	
3	cis-3-C_3H_7	bis 350	—	—	
4	trans-3-C_2H_5	300—330	1-Äthyl-butadien	14	54
5	trans-3-C_3H_7	300—330	1-Propyl-butadien	5	
6	trans-3-$C(CH_3)_3$	315—350	trans-1-tert. Butyl-butadien	7	130
7	trans-3-CH_3, trans-6-CH_3	290—310	trans, trans-1,4-Dimethyl-butadien	35	95
8	trans-3-CH_3, trans-6-C_2H_5	290—310	trans, trans-1-Methyl-4-äthyl-butadien	30	
9	cis-3-CH_3, trans-6-CH_3	310—350	1,4-Dimethyl-butadien **	8	57
10	cis-3-CH_3, trans-6-C_2H_5	310—350	1-Methyl-4-äthyl-butadien **	6	
11	4-CH_3, 5-CH_3	290—310	2,3-Dimethyl-butadien	20	82

* Nach Rektifikation an einer Kolonne.
** Nicht mehr sterisch einheitlich.

Die Wechselwirkung zwischen Chlorwasserstoffgas und Äthanol in flüssiger Phase unter den Einfluß von Wechselstromfeldern, 2. Mitt.[1]

Von

Prakash Chandra Gupta

Aus dem Department of Chemistry des College of Science der Hindu-Universität Banaras (Varanasi), Indien

(Eingegangen am 9. Dezember 1959)

Während eine in einen *Siemens*-Ozonisator gefüllte Alkohol-HCl-Mischung auch nach 6stdg. Behandlung mit Wechselstrom von 50 bzw. 500 Hz und 12 bis 15 kV praktisch unverändert bleibt, bilden sich bei der Einwirkung von Wechselstrom auf Alkohol-HCl-Mischungen in U-förmigen oder zylindrischen Elektrolysenzellen chlorierte und nicht-chlorierte Oxydationsprodukte des Alkohols in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial (Platindraht und Kohlestäbchen). Die Abhängigkeit der Natur der Reaktionsprodukte vom Elektrodenmaterial wird diskutiert.

Die elektrolytische Chlorierung von Äthylalkohol wurde von verschiedenen Autoren[2, 3, 4] untersucht. *S. Koidzumi*[4] elektrolysierte Mischungen aus Alkohol und einer bei 70° C gesättigten Kaliumchloridlösung und studierte den Einfluß verschiedener Faktoren wie Temperatur, Stromdichte, Natur des Elektrolyten usw. auf den Gang der Elektrolyse. Unter den gebildeten Reaktionsprodukten stellte er u. a. Chloralhydrat, Dichloracetaldehydalkoholat, Essigsäureäthylester und Monochloressigsäure (dieselben Produkte werden auch bei der Reaktion von Chlor mit

[1] 1. Mitt.: *P. C. Gupta*, Naturwiss. **46**, 261 (1959).
[2] *Ludersdorf*, Ann. Physik **19**, 77 (1830).
[3] *E. Schering*, Z. Elektrochem. **1**, 70 (1894).
[4] Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., **8 A**, 155 (1925).

Äthylalkohol unter thermischen Bedingungen erhalten[5, 6, 7, 8]) fest und gab ein detailliertes Schema der elektrochemischen Oxydation und Chlorierung von Alkohol. Da bisher noch nicht versucht worden war, Alkohol mit Wechselstrom zu elektrolysieren, wurde die Elektrolyse von Alkohol, in dem Chlorwasserstoffgas gelöst worden war, unter Verwendung eines Wechselstromes von 50 bzw. 500 Hz ausgeführt, worüber kürzlich berichtet wurde[1].

Es wurden aber auch Versuche gemacht, einen Wechselstrom von 50 bzw. 500 Hz durch einen mit einer Äthanol-HCl-Mischung gefüllten, vollständig aus Glas gefertigten *Siemens*-Ozonisator fließen zu lassen. Selbst bei Anwendung sehr hoher Spannungen (12 bis 15 kV) konnte allem Anschein nach nur ein sehr schwacher Strom den Ozonisator durchfließen und auch noch nach 6stdg. Einwirkungsdauer wurden keine Anzeichen einer einsetzenden chemischen Reaktion gefunden, was als Hinweis zu werten ist, daß unter diesen Bedingungen nur sehr wenige Ionen und angeregte Moleküle gebildet werden. Wurden jedoch noch höhere Spannungen angewandt, fanden im Ozonisator Funkentladungen statt, durch welche der Ozonisator sehr rasch erwärmt wurde.

Weitere elektrolytische Versuche wurden in einer U-förmigen bzw. zylindrischen Elektrolysenzelle aus Glas vorgenommen, wobei als Elektroden Platindrähte bzw. Kohlestäbchen dienten.

Bei der Verwendung von Kohleelektroden wurde nur eine geringe Menge Aldehyd gebildet. Daß die Bildung des Aldehyds auf die Einwirkung des Wechselstromes zurückzuführen ist, wird dadurch bewiesen, daß beim 6stdg. Erwärmen einer gleichartigen Alkohol-HCl-Mischung in dem für die Elektrolyse benutzten Apparat keine nachweisbaren Aldehydmengen gebildet werden. Die bei Verwendung eines Wechselstromes von 50 Hz gebildete Aldehydmenge war etwas größer als die bei der Verwendung eines Wechselstromes von 500 Hz gebildete.

Bei Verwendung von Platindrähten als Elektroden war die Reaktion sichtlich lebhafter als bei Verwendung von Kohleelektroden. Beim Durchgang starker Ströme korrodieren die Platindrähte sehr stark, was darauf hinweist, daß auch mit Wechselströmen Chlor entwickelt wird. Die Menge des entwickelten Chlors muß aber sehr gering sein, weil außer einer sehr geringen Menge von Monochloracetaldehyd keine weiteren Chlorierungsprodukte gefunden werden konnten. Es ist leicht möglich, daß die ursprünglich am Platindraht entwickelte geringe Menge Chlor mit dem anwesenden Alkohol in gewissen Umfange thermisch reagiert,

---

[5] *J. Liebig*, Ann. Pharmac. **1**, 182 (1832).
[6] *P. Fritsch*, Ann. Chem. **279**, 288 (1894).
[7] *A. Brochet*, Bull. soc. chim. France [3] **17**, 224 (1987).
[8] *F. D. Chattaway* und *O. G. Backeberg*, J. Chem. Soc. [London] **125**, 1097 (1924).

mengenmäßig aber zu gering ist, um eine größere Menge Chloracetaldehyd zu bilden oder diesen weiter zu chlorieren.

In Wechselstromelektrolysen, in denen alternierend an derselben Elektrode einmal Chlor- und dann Wasserstoffatome gebildet werden, kann die Abgabe von Chlor an die Lösung nur unter der Bedingung stattfinden, daß die während einer Halbperiode des Wechselstroms an der Elektrode in Freiheit gesetzten Chloratome sich zu Molekülen vereinigen und in die Lösung diffundieren bevor die Halbperiode zu Ende ist. Der geringe Wirkungsgrad der Kohleelektroden ist daher wahrscheinlich zum Teil auf die größere Fähigkeit, die Entladungsprodukte zu adsorbieren und ihre Wiedervereinigung zu fördern[9, 10] zurückzuführen, wodurch der Betrag des in die Lösung diffundierenden Chlors verringert wird.

Der Verfasser fühlt sich dem Vorstand, Herrn Prof. Dr. *S. S. Joshi*, F. R. I. C. (Lond.), für das freundliche Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. *R. H. Sahasrabudhey* für Kritik und Anregungen aufrichtig zu Dank verpflichtet.

---

[9] *A. N. Kappana* und *K. M. Joshi*, J. Indian Chem. Soc. **29**, 69 (1952).
[10] *K. M. Joshi*, J. Indian Chem. Soc. **31**, 278 (1954).

Reaktionen von o-Chinolacetaten mit Diazoalkanen, 5. Mitt.:*

Zur Stereochemie der Anlagerungsprodukte von Diazomethan an o-Chinolacetate

Von

G. Spiteller

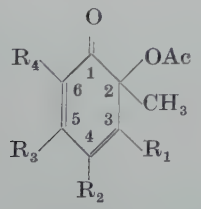
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Dezember 1959)

Die durch Addition von Diazomethan an o-Chinolacetate mit unsubstituierter 5- und 6-Stellung erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Struktur II besitzen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, so daß bei der Anlagerungsreaktion zwei Racemate entstehen sollten. Die beiden Racemate wurden im Falle des Diazomethan-additionsproduktes an das 2-Methyl-o-chinolacetat in Form ihrer N-Acetylderivate isoliert. Von diesen konnte auf Grund der leichter eintretenden thermischen Essigsäureabspaltung für die tiefer schmelzende Verbindung die cis-Stellung von H und Acetoxygruppe an den beiden asymmetrischen C-Atomen wahrscheinlich gemacht werden.

Die Anlagerung von Diazomethan an o-Chinolacetate (allgemeine Formel I) und o-Chinole ist, wie in einer Reihe von Arbeiten gezeigt

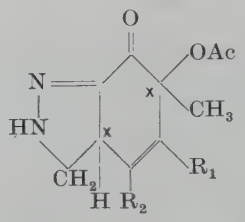


Ia: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$
c: $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = CH_3$
d: $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = CH_3$

* 4. Mitt.: *G. Spitteller, G. Schmidt, H. Budzikiewicz* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **91**, O/129 (1960).

wurde[1, 2, 3], stark substitutionsabhängig. o-Chinolacetate mit unsubstituierter 5- und 6-Stellung ($R_3=R_4=H$) lagern Diazomethan an die der Carbonylgruppe benachbarte Doppelbindung an, wobei Verbindungen des Typus II gebildet werden. Bei der Anlagerungsreaktion entsteht am C-Atom 5 des Chinolacetates ein neues asymmetrisches Zentrum, so daß die Bildung von zwei Racematen zu erwarten wäre.

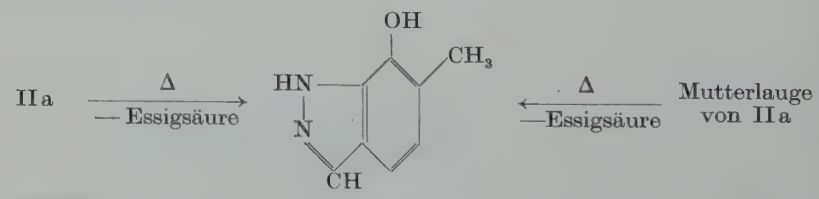
Bisher wurden aber nur völlig einheitliche Additionsprodukte isoliert.



II, III a: $R_1 = R_2 = H$
c: $R_2 = H$, $R_2 = CH_3$

In dieser Arbeit war zu untersuchen, ob bei der Diazomethananlagerung an o-Chinolacetate entgegen den bisherigen Beobachtungen nicht doch zwei Racemate gebildet werden.

Aus einer Ätherlösung des 2-Methyl-o-chinolacetates Ia schied sich bei Behandlung mit einer ätherischen Diazomethanlösung nach längerem Stehen eine kristalline Verbindung ab, der die Formel eines der beiden möglichen Racemate IIa zugeschrieben wurde[1]. Obwohl sich die Verbindung IIa nur in geringer Ausbeute bildete, ließ sich aus der Mutterlauge kein unverändertes Chinolacetat zurückgewinnen, so daß schon früher der Schluß gezogen wurde, daß in der Mutterlauge von IIa möglicherweise das gesuchte zweite Racemat IIIa enthalten sein könnte[1]. Diese Vermutung wurde dadurch gestärkt, daß beim Erhitzen des nicht kristallisierbaren Mutterlaugenrückstandes von IIa das 6-Methyl-7-hydroxyindazol IV erhalten werden konnte, das ist die gleiche Verbindung, die durch thermische Behandlung von IIa durch Essigsäureabspaltung und Isomerisierung entsteht[1].



[1] *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).
[2] *G. Spiteller* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 660 (1959).
[3] *G. Spiteller, G. Schmidt, H. Budzikiewicz* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **91**, 129 (1960).

Das IR-Spektrum des öligen Rückstandes, der nach Entfernung des Lösungsmittels aus der Mutterlauge von IIa erhalten worden war, zeigte in der Bandenlage eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum der kristallinen Verbindung IIa und brachte damit einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen einer zu IIa stereoisomeren Verbindung IIIa in der Mutterlauge.

Da es nicht gelang, den Mutterlaugenrückstand von IIa zur Kristallisation zu bringen und auch chromatographische Reinigungsversuche fehlschlugen, wurde das ölige Produkt acetyliert.

Die erhaltene kristalline Verbindung war offenbar nicht ganz einheitlich. Als Hauptprodukt konnte aber nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol eine bei 159—160° schmelzende Verbindung isoliert werden, die der Summenformel $C_{12}H_{14}N_2O_4$ entsprach. Ihr IR-Spektrum zeigte im festen Zustand (KBr-Preßling) zwei Banden bei 1730 K und 1742 K, die in CCl_4-Lösung bei 1722 K zusammenfielen, und einer N- sowie einer O-Acetylgruppe zugeschrieben werden können. Die bei 1676 K (Lösung) auftretende Bande ist einer konjugierten C=O-Gruppe zuzuordnen. Beim Verseifen der Verbindung $C_{12}H_{14}N_2O_4$ entstand 6-Methyl-7-hydroxyindazol IV.

Das Analysenergebnis, die IR-Befunde und die Verseifbarkeit zu IV wiesen darauf hin, daß es sich bei dem Acetylprodukt entweder um ein N-Acetylderivat von IIa oder des gesuchten dazu stereoisomeren Racemates IIIa handeln mußte.

Zur Klärung dieser Frage wurde die kristalline Verbindung IIa acetyliert. Es entstand ein Diacetat von der gleichen Molekularformel, wie das durch Acetylierung des Mutterlaugenrückstandes von IIa erhaltene. Es zeigte im IR-Spektrum (CCl_4-Lösung) die für eine O-Acetyl-(1742 K), eine N-Acetyl-(1719 K) und eine konjugierte C=O-Gruppe (1677 K) charakteristischen Banden. Das Diacetat schmolz bei 123 bis 125° unter Zers. und gab bei der Mischschmelzpunktsprobe mit der höher schmelzenden isomeren Verbindung eine starke Depression.

Während das niedriger schmelzende Diacetat (Schmp. 123—125°) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt augenblicklich Essigsäure abspaltete, sublimierte das höher schmelzende Isomere (Schmp. 159—160°) teilweise unzersetzt, und die Essigsäureabspaltung trat erst bei längerem Erwärmen ein. Aus beiden Diacetaten entstand dieselbe Verbindung VIa, die sich nur um den Mindergehalt von einem Mol Essigsäure von den beiden Diacetaten unterschied.

Die Betrachtung der *Stuart-Briegleb*-Modelle der beiden möglichen isomeren Diacetate ergab folgendes Bild:

Der Kohlenstoffsechsring ist in beiden Fällen nahezu eben gebaut. Aus der Ringebene ragen nur die Substituenten an den beiden asymmetrischen C-Atomen 2 und 5 des ursprünglichen Chinolacetates heraus. Da-

durch ist in dem einen Fall eine cis-Stellung der Acetoxygruppe am C-Atom 2 zum H am C 5 möglich (Abb. 1), im anderen Fall nimmt diese Stellung die CH_3-Gruppe am C 2 ein (Abb. 2).

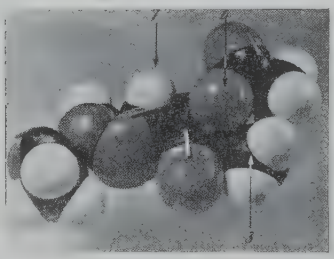


Abb. 1

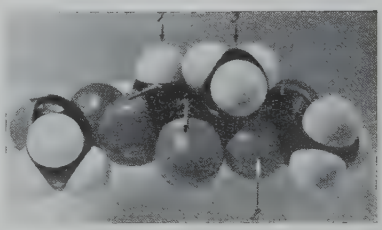


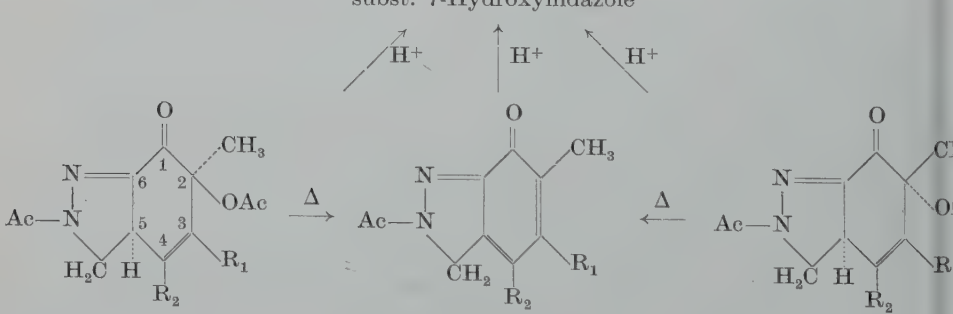
Abb. 2

Abb. 1. *Stuart-Briegleb*-Modell von VII a: Pfeil 1 weist auf das H-Atom am C_5 des ursprünglichen Chinolacetates, Pfeil 2 auf das O-Atom der Acetoxygruppe am C_2, Pfeil 3 auf die Methylgruppe am C_2. Die cis-Stellung von H und Acetoxygruppe ist deutlich zu erkennen

Abb. 2. *Stuart-Briegleb*-Modell von V a: Pfeil 1 weist wieder auf das H-Atom am C_5, Pfeil 2 auf das O-Atom der Acetoxygruppe und Pfeil 3 auf die Methylgruppe am C_2 hin. Cis-Stellung von H und Methylgruppe.

Da das höher schmelzende Diacetat viel schwerer thermisch Essigsäure abspaltet, dürften in ihm H und Acetoxygruppe eine Transstellung zueinander einnehmen (V a), die tiefer schmelzende Verbindung müßte dann das cis-Isomere VII a sein.

subst. 7-Hydroxyindazole

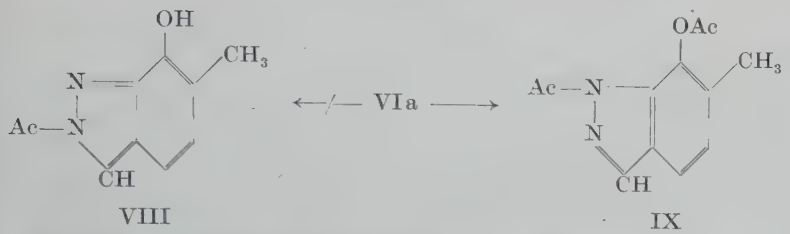


V a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$

VI a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
c: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$

VII a: $R_1 = R_2 = H$
c: $R_1 = H$, $R_2 = C$

Die nach der Abspaltung von Essigsäure aus V a und aus VII a erhaltene Verbindung VI a ließ sich erwartungsgemäß zum 6-Methyl-7-hydroxyindazol verseifen. Die denkbare Isomerisierung von VI a zu VIII konnte jedoch nicht realisiert werden. Erst längeres Kochen mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bewirkte eine Umsetzung unter die Bildung eines Diacetats des 6-Methyl-7-hydroxyindazols IX.



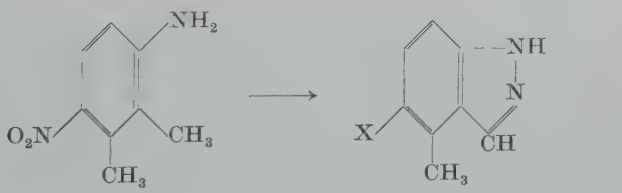
VIII IX

Aus der alkoholischen Mutterlauge von Va konnte eine weitere kristalline Verbindung (Schmp. 138°), allerdings nur in geringer Menge, gewonnen werden. Für diese wurde aus den Analysenwerten die Molekularformel $C_{12}H_{12}N_2O_3$ berechnet. Das IR-Spektrum der Verbindung (Lösung) ließ auf das Vorhandensein einer O-Acetyl- (1771 K) und einer N-Acetylgruppe (1725 K) schließen. Eine bei 815 K liegende Bande machte einen 1,2,3,4-tetrasubstituierten Aromaten wahrscheinlich. Bei der Verseifung des Diacetates entstand eine Verbindung, deren Analytik sowie ihr spektroskopisches und chemisches Verhalten für ein Methyl-hydroxyindazol sprachen.

Die naheliegende Annahme, daß neben der Addition des Diazomethans an die der Carbonylgruppe des Chinolacetates benachbarte Doppelbindung auch in geringem Ausmaß eine Anlagerung an die entferntere Doppelbindung stattgefunden habe und daher nach Essigsäureabspaltung bei der Acetylierung ein Diacetat eines 4-Methyl-5-hydroxyindazols entstanden sei, bestätigte sich nicht.

Es wurde nämlich das 4-Methyl-5-hydroxyindazol XIII nach dem bisher üblichen Verfahren[4] auf eindeutigem Weg aus 2,3-Dimethyl-p-nitroanilin X synthetisiert.

X wurde in essigsaurer Lösung diazotiert, wobei sich der Indazolring bildete und ein 4-Methyl-5-nitroindazol XI entstand. XI wurde zum 4-Methyl-5-aminoindazol XII reduziert, dieses diazotiert und das Diazoniumsalz zu XIII verkocht.



X

XI: $X = NO_2$ XII: $X = NH_2$
XIII: $X = OH$

Das auf diesem Weg dargestellte 4-Methyl-5-hydroxyindazol XIII gab mit unserem Methyl-hydroxyindazol bei der Mischschmelzpunktsprobe eine Depression. Unsere Verbindung muß daher anders gebaut sein. Die

[4] *R. R. Davies*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 2412.

Untersuchungen darüber sind noch nicht abgeschlossen und sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Vom 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat Ib konnte bisher kein kristallines Diazomethananlagerungsprodukt gefaßt werden[1]. Durch Acetylierung des nicht kristallisierenden Rückstandes der Diazomethanbehandlung von Ib wurde jetzt ein Diacetat erhalten, dem auf Grund seines relativ hohen Schmelzpunktes (177—180° unter Zers.), der ziemlich schweren Löslichkeit in Alkohol und der erst bei höheren Temperaturen erfolgenden Essigsäureabspaltung, wobei VIb entsteht, in Analogie zu Va die trans-Stellung von H und Acetoxygruppe (Vb) zugeordnet werden könnte.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat Ic schied sich in der Ätherlösung eine kristalline Verbindung der allgemeinen Struktur IIc ab[1]. Erwartungsgemäß ließ sie sich mit Acetanhydrid acetylieren. Der relativ tiefe Zersetzungspunkt (134—136°), die leichte Löslichkeit und die bereitwillig erfolgende Essigsäureabspaltung zu VIc machte die cis-Stellung VIIc von H und Acetoxygruppe wahrscheinlich. Aus der Mutterlauge von IIc ließ sich durch Acetylierung keine zu VIIc isomere Verbindung erhalten; dagegen wurde wieder in geringer Menge ein Diacetat eines Dimethyl-hydroxyindazoles, das sehr leicht eine Acetylgruppe abspaltet, von unbekannter Stellung der Substituenten isoliert.

Aus den Versuchsergebnissen ergibt sich folgendes Bild: Beim 2-Methyl-o-chinolacetat Ia wurden beide möglichen Isomeren der Struktur IIa bzw. IIIa in Form ihrer N-Acetylverbindungen erhalten. Beim 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat Ib gelang nur die Isolierung eines Racemates in Form der N-Acetylverbindung. Dieser könnte nach ihrem Verhalten die trans-Stellung von H und Acetoxygruppe zugeteilt werden. Vom Diazomethananlagerungsprodukt an das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat Ic wurde auch nur ein am Stickstoff acetyliertes Racemat gewonnen. Die Eigenschaften dieser Verbindung sprechen eher für die cis-Stellung von H und Acetoxygruppe.

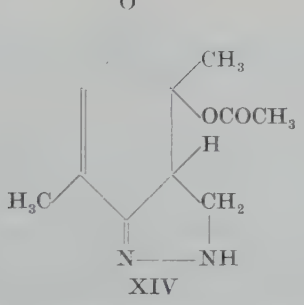
Es wurden also bei der Addition von Diazomethan an o-Chinolacetate zwei Reihen von stereoisomeren Verbindungen gefunden. Die Verbindungen dieser beiden Reihen unterscheiden sich stark in ihren Eigenschaften:

Die Verbindungen der ersten Reihe VIIa, VIIc sind leicht löslich in Alkohol, relativ gut löslich in Äther und schmelzen um 130°. Wegen der im Vergleich zur zweiten Reihe leichter erfolgenden Essigsäureabspaltung beim Erhitzen könnte den Verbindungen eher die cis-Konfiguration von H und Acetoxygruppe zugeordnet werden.

Die Verbindungen der zweiten Reihe Va, Vb sind in Alkohol schwer, in Äther fast unlöslich, ihre Schmelzpunkte liegen zwischen 160 und 180°. Wegen der schwerer eintretenden thermischen Essigsäureabspaltung ist in ihnen die trans-Konfiguration von H und Acetoxygruppe wahrscheinlicher.

Für diese Annahme sprechen noch zwei weitere Befunde: Das Diazomethananlagerungsprodukt an das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat IIc spaltet schon beim Umkristallisieren aus Alkohol, aber auch beim Erwärmen in Benzol, Essigsäure ab, ein weiterer Hinweis, daß in dieser Verbindung H und Acetoxygruppe cis-ständig sein könnten. Die Anlagerungsverbindungen an die übrigen untersuchten o-Chinolacetate lassen sich dagegen unzersetzt umkristallisieren.

Wie in einer früheren Arbeit berichtet wurde[2], spaltet das acetylierte Additionsprodukt XIV von CH_2N_2 an das 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat Id thermisch überhaupt nicht Essigsäure ab, was auf die trans-Stellung von H und Acetoxygruppe schließen ließe. Da sich die Verbindung XIV in ihren Eigenschaften (Löslichkeit, Schmp.) ähnlich den Verbindungen der Reihe 2 verhält, dürfte auch in dieser Verbindung eine gleiche Konfiguration angenommen werden.



XIV

Im folgenden sei ein Versuch gemacht, die anscheinend sehr stereospezifische Addition von Diazomethan an o-Chinolacetate etwas näher zu beleuchten:

Die Modellbetrachtung eines o-Chinolacetates zeigt, daß alle sechs Ringkohlenstoffatome annähernd in einer Ebene liegen. Aus dieser ragen nur die Methylgruppe und die Acetoxygruppe am C-Atom 2 heraus, etwaige andere Substituenten liegen ebenfalls in der Ringebene. Für die Acetoxygruppe sind zwei extreme Konformationen erkennbar:

1. Die Acetoxygruppe liegt quer über dem Ring. Die CH_3-Gruppe in Stellung 2 liegt in diesem Fall nahezu in der Ringebene (Abb. 3).

2. Die Acetoxygruppe liegt in der gleichen Ebene wie der Ring, die Methylgruppe wird dadurch in eine Stellung unterhalb der Ringebene gedrückt (Abb. 4).

Der Angriff des Diazomethanmoleküls am C-Atom 5 des Chinolacetates wird immer von der sterisch weniger gehinderten Seite erfolgen. Im ersten Fall ist dies die der Acetoxygruppe gegenüberliegende Seite des Chinolacetates und im Anlagerungsprodukt nehmen dann die Acetoxygruppe und das Wasserstoffatom am C-5 die cis-Stellung zueinander ein. Im zweiten Fall scheint der Angriff des Diazomethans eher von der der

CH_3-Gruppe gegenüberliegenden Seite möglich zu sein, was im Anlagerungsprodukt zur trans-Stellung von H und Acetoxygruppe führen würde.

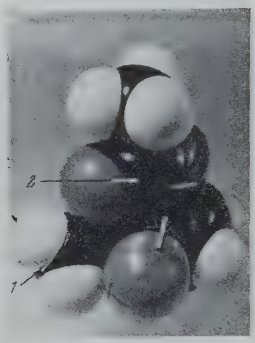


Abb. 3

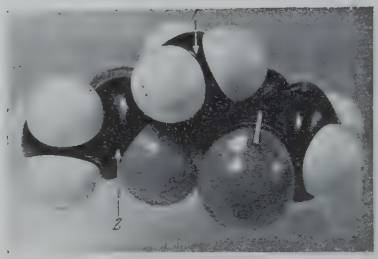
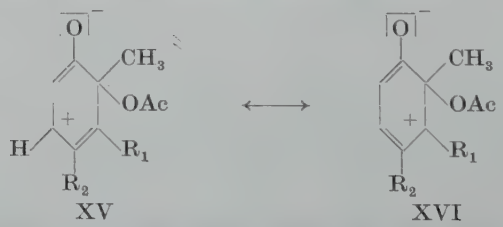


Abb. 4

Abb. 3 und Abb. 4 zeigen zwei mögliche Konformationen des 2-Methyl-o-chinolacetates I a. In den Abb. weist Pfeil 1 auf die Methylgruppe am C_2, Pfeil 2 auf die Acetoxygruppe am C_3. In Abb. 3 liegt die Acetoxygruppe über dem Ring, die Methylgruppe fast in der Ringebene. In Abb. 4 ragt die Methylgruppe aus der Ringebene heraus und die Acetoxygruppe liegt annähernd in der Ringebene

Die Frage, welches Racemat bei der Anlagerung von Diazomethan an o-Chinolacetate bevorzugt gebildet wird, wäre damit von der räumlichen Stellung der Acetoxygruppe abhängig. Es erscheint plausibel, daß die Acetoxygruppe dann eine Stellung quer über den Ring einnimmt, wenn der negativ polarisierte Sauerstoff der $COCH_3$-Gruppe von positiven Ringladungen in dieser Stellung festgehalten wird. Eine positive Ladung ist an den C-Atomen 3 und 5 möglich (Grenzstrukturen XV und XVI).



XV XVI

Für die tatsächliche Additionsrichtung könnten demnach elektronische und sterische Effekte maßgebend sein. Gegenwärtig ist es aber nicht möglich, diese Effekte gegeneinander abzuwägen und danach Aussagen über den zu erwartenden Reaktionsverlauf zu machen, zumal keinerlei kinetische Messungen durchgeführt wurden.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* danke ich für die Überlassung des Arbeitsgebietes und zahlreiche anregende Diskussionen.

Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 21 aufgenommen. Für die Aufnahmen und deren Interpretation danke ich Herrn Dr. *J. Derkosch*.

Die Analysen wurden im Mikrolabor (Doz. Dr. *G. Kainz*) des Analytischen Institutes der Universität Wien ausgeführt.

Experimenteller Teil

Allgemeines:

A. *Acetylierungen:* Zur Acetylierung wurden die kristallinen Verbindungen oder die als Rückstand erhaltenen Öle unter Kühlung mit einem etwa 5-molaren Überschuß von Acetanhydrid versetzt. Wir erwärmten darauf 30 Min. am Wasserbad auf 60° und zogen dann das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vak. ab. Die ölig anfallenden Rückstände kristallisierten beim Anreiben mit Alkohol bzw. Äther.

B. *Verseifung der Acetate:* Das Acetat wurde in der 20fachen Gewichtsmenge einer Mischung von Äthanol und 20proz. Schwefelsäure (1 : 1) gelöst bzw. suspendiert und dann 3 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Wir destillierten den Alkohol im Vak. ab und neutralisierten die schwefelsaure Lösung mit $NaHCO_3$. Das ausgefallene Hydroxyindazol wurde abfiltriert und die wäßrige Lösung zur Gewinnung noch gelösten Hydroxyindazols ausgeäthert. Die Hydroxyindazole ließen sich durch Vakuumsublimation reinigen.

Spezielles:

1. Einwirkung von Diazomethan auf das 2-Methyl-o-chinolacetat I a.

Aus einer *Ätherlösung* von I a (10 g) schieden sich analog der bereits früher gegebenen Vorschrift[1] beim Versetzen mit überschüssiger ätherischer CH_2N_2-Lösung 2,7 g (22% d. Th.) II a ab.

Acetylierung von II a zu VII a: 1,25 g II a wurden nach A acetyliert. Nach Anreiben mit Äther erhielten wir 1,25 g (83% d. Th.) VII a. Das Diacetat ist leicht löslich in Alkohol und wurde zur Analyse aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 123—125° (Zers.).

$C_{12}H_{14}N_2O_4$ (250,25). Ber.: C 57,59, H 5,64, N 11,20.
Gef.: C 57,37, H 5,45, N 11,34.

0,3 g VII a wurden nach Methode B verseift und lieferten 0,12 g IV (67% d. Th.).

Die in der Kälte im Vak. zur Trockne eingeengte Mutterlauge von II a wurde nach der Vorschrift A acetyliert; 7 g (47% d. Th.) V a. Zur Analyse wurde die in Äther fast unlösliche, in Alkohol nur schwer lösliche Verbindung V a aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 159—160° (Zers.). Sublimierbar (teilw. Zers.) bei 0,1 Torr und 130°.

$C_{12}H_{14}N_2O_4$ (250,25). Ber.: C 57,59, H 5,64, N 11,20, CH_3CO 29,10.
Gef.: C 57,51, H 5,68, N 11,30, CH_3CO 28,84.

Bei der Verseifung wurden aus 1 g V a 0,45 g (75% d. Th.) IV erhalten.

Aus der Mutterlauge von V a schieden sich nach Einengen und mehrtäg. Stehen lange weiße Nadeln ab; 1,1 g (8% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 138° (s. S. 159).

$C_{12}H_{12}N_2O_3$ (232,3). Ber.: C 62,06, H 5,21, N 12,06.
Gef.: C 62,46, H 5,14, N 12,20.

Bei der Verseifung von 0,3 g dieses Diacetates nach Methode B kristallisierte nach Abdestillieren des Alkohols aus der Verseifungslösung ein Sulfat in Nadeln aus. Es ließ sich aus Wasser umkristallisieren. Zur Überführung in das Hydroxyindazol wurde das Sulfat mit 2 ml 5proz. $NaHCO_3$-Lösung

versetzt. Wir ätherten die wäßrige Lösung aus und sublimierten den nach Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstand bei 0,1 Torr und 150°; 0,12 g (62% d. Th.). Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Äther und Alkohol; Schmp.: 172—174°, s. S. 159.

$C_8H_8N_2O$ (148,2). Ber.: C 64,85, H 5,44, N 18,91.
Gef.: C 64,84, H 5,34, N 19,10.

Die Verbindung gab bei der Mischschmelzpunktsprobe mit 4-Methyl-5-hydroxyindazol XIII eine deutliche Depression.

Essigsäureabspaltung aus V a und VII a:

0,5 g VII a wurden in einem Kugelrohr im Metallbad auf 130° erhitzt. Die zunächst langsam eintretende Essigsäureabspaltung verlief stark exotherm, so daß nach Einsetzen der Reaktion äußere Kühlung erforderlich war. Die abgespaltene Essigsäure wurde durch Anlegen eines schwachen Vakuums entfernt, die erstarrte Schmelze aus Methanol umkristallisiert und zur Analyse bei 10 Torr sublimiert. Ausb.: 0,37 g (97% d. Th.) VI a. Schmp. 120—121°.

VI a ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

$C_{10}H_{10}N_2O_2$ (190,2). Ber.: C 63,15, H 5,30, N 14,73.
Gef.: C 62,92, H 5,27, N 14,94.

Zur thermischen Zersetzung von V a wurden 0,5 g 30 Min. auf 170° erhitzt. Eine Kühlung konnte unterbleiben, da die Reaktion ziemlich langsam verlief. Bei kürzer dauerndem Erhitzen war immer noch Ausgangsmaterial im Reaktionsprodukt vorhanden. Ausb.: 0,35 g (92% d. Th.) VI a.

VI a bildete sich auch bei einstündigem Erhitzen von V a oder VII a mit absol. Pyridin und Acetanhydrid am siedenden Wasserbad, jedoch in unreiner Form und schlechter Ausbeute.

Verseifung von VI a: 0,2 g VI a wurden nach Vorschrift B verseift und ergaben 0,125 g (80% d. Th.) IV.

VI a wurde selbst durch mehrstdg. Kochen mit absol. Pyridin nicht angegriffen und nicht zu VIII umgelagert.

Nach 10stdg. Erhitzen von 0,5 g VI a mit Acetanhydrid und absol. Pyridin unter Rückfluß ergab der nach Abdestillieren des überschüssigen Pyridins und Acetanhydrids erhaltene Rückstand bei der Vakuumdestillation (120°/0,1 Torr) 0,3 g (61% d. Th.) eines farblosen Öles, das beim Anreiben mit Äther kristallisierte. Schmp.: 96–97°. Die Verbindung wurde durch Mischschmelzpunktsprobe als 1-Acetyl-6-methyl-7-acetoxy-indazol IX identifiziert[1].

2. Einwirkung von Diazomethan auf das 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat I b.

Auch nach zweitägiger Einwirkung eines 3fach molaren Überschusses einer äther. Diazomethanlösung auf 5,5 g I b hatten sich keine Kristalle abgeschieden[1]. Die rötlich gefärbte Ätherlösung wurde zur Trockene gebracht und nach A acetyliert. Beim Anreiben mit Äther kristallisierte ein in Äther fast unlösliches, in Alkohol schwer lösliches Diacetat; 4,8 g (60% d. Th.) V b. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 177 bis 180° (Zers.).

$C_{13}H_{16}N_2O_4$ (264,3). Ber.: C 59,08, H 6,10, N 10,60, CH_3CO 32,49.
Gef.: C 59,36, H 6,23, N 10,73, CH_3CO 32,62.

0,5 g V b wurden in einem Kugelrohr auf 180° erhitzt. Die sich langsam abspaltende Essigsäure wurde durch Anlegen eines schwachen Vakuums entfernt. Nach 20 Min. war die Reaktion beendet und die abgekühlte Schmelze erstarrte kristallin. Ausb.: 0,34 g (89% d. Th.) VI b. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther und wurde zur Analyse aus Petroläther umkristallisiert. Schmp.: 98—100°.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$ (204,2). Ber.: C 64,69, H 5,92, N 13,72, CH_3CO 21,2.
Gef.: C 64,65, H 5,90, N 13,81, CH_3CO 21,2.

3. Einwirkung von Diazomethan auf das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat I c.

Bei der Einwirkung eines 3fach molaren Überschusses ätherischer Diazomethanlösung auf 10 g I c schieden sich schon nach kurzem Stehen leicht gelb gefärbte Nadeln von II c ab, die nach 24 Stdn. abfiltriert wurden; 9,8 g (77% d. Th.)[1].

3 g II c wurden nach A *acetyliert* und ergaben 2,8 g (79% d. Th.) VII c. Die Verbindung ist sehr leicht in Alkohol löslich, schwerer in Äther. Zur Analyse wurde aus Äther-Methanol umgelöst. Schmp. 134—136° (Zers.).

$C_{13}H_{16}N_2O_4$ (204,2). Ber.: C 59,08, H 6,10, N 10,60.
Gef.: C 58,83, H 6,18, N 10,60.

Die *Essigsäureabspaltung* aus VII c gelang leicht: 0,4 g VII c wurden in einem Kugelrohr auf 135° erhitzt. Nach kurzer Zeit setzte die Reaktion ein und ging ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende. Ausb.: 0,28 g (90% d. Th.). Die Verbindung VI c ist leicht löslich in Alkohol und Äther und wurde zur Analyse aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Schmp.: 122°.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$ (204,2). Ber.: C 64,69, H 5,92, N 13,72.
Gef.: C 64,73, H 6,01, N 13,94.

Die Mutterlauge von II c wurde zur Trockene eingeengt und nach A acetyliert. Beim Anreiben mit Alkohol schieden sich 0,6 g (4,4% d. Th.) weiße Kristalle in langen Nadeln ab (s. S. 160). Zur Analyse wurde dieses Nebenprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 155—156°.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ (246,3). Ber.: C 63,40, H 5,73, N 11,38.
Gef.: C 63,77, H 5,90, N 11,64.

Die Verbindung (s. S. 160) sublimiert ab 130° in langen Nadeln. Sie ist sehr leicht verseifbar, so spaltet sie schon beim Erhitzen in wäßrigem Alkohol eine Acetylgruppe ab und bildet ein Monoacetat (s. S. 160). Dieses ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther und wurde zur Analyse durch Sublimation bei 0,1 Torr und 150° gereinigt.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$ (204,2). Ber.: C 64,69, H 5,92, N 13,72.
Gef.: C 65,22, H 6,06, N 14,05.

4. Darstellung des 4-Methyl-5-hydroxyindazols XIII (bearbeitet von *R. Kaschnitz*).

17,7 g 2,3-Dimethyl-p-nitroanilin X[5] wurden analog der für die Darstellung von 5-Nitroindazol gegebenen Vorschrift diazotiert[6]. Nach 12stdg.

[5] *R. Huisgen*, Ann. Chem. **559**, 147 (1847).
[6] Org. Synth. **20**, 73.

Stehen wurde von einem gelben Nebenprodukt abfiltriert und dann weitere 36 Stdn. stehen gelassen. Das 4-Methyl-5-nitroindazol XI schied sich in dieser Zeit teilweise in braunen Kristallkrusten ab. Wir engten die Lösung im Vak. auf 50 ml ein und versetzten zur vollständigen Ausfällung von XI mit Wasser; 14,6 g (76% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Aceton/Methanol (1:1) umkristallisiert und dann bei 200°/10 Torr sublimiert. Schmp.: 259 –261°.

$C_8H_7N_3O_2$ (177,2). Ber.: C 54,23, H 3,98, N 23,72.
Gef.: C 54,24, H 4,04, N 23,92.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton.

5 g XI wurden in 50 ml Methanol suspendiert und in gleicher Weise, wie *E. Kwartler*[7] aus 6-Nitroindazol das 6-Aminoindazol herstellte, mit *Raney*-Ni bei 60 atü H_2-Druck und 50° 16 Stdn. unter Rühren im Autoklaven hydriert. Die Lösung engten wir im Vak. vorsichtig auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein, versetzten mit 250 ml H_2O und kühlten auf 10° ab. Das erhaltene 4-Methyl-5-aminoindazol XII (2,25 g = 55% d. Th.) wurde zur Analyse aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert und dann bei 20 Torr und 180° sublimiert. Schmp.: 201—203°.

$C_8H_9N_3$ (147,18). Ber.: N 28,55. Gef.: N 28,92.

0,5 g XII wurden analog der von *K. Fries* gegebenen Vorschrift[8] zur Darstellung von 6-Hydroxyindazol aus 6-Aminoindazol diazotiert. Wir erhitzten die zunächst farblose Lösung auf freier Flamme unter Rückfluß zum Sieden. Die nun braune Lösung brachten wir durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak auf pH 4, filtrierten von abgeschiedenem Harz ab, neutralisierten vollständig und ätherten dann aus. Nach Abdestillieren des Äthers verblieb ein rotes Öl, das beim Anreiben kristallisierte; 0,24 g (48% d. Th.). Zur Analyse wurde XIII bei 20 Torr und 150° sublimiert. Schmp. 183—184°.

$C_8H_8N_2O$ (148,2). Ber.: C 64,85, H 5,44, N 18,91.
Gef.: C 64,84, H 5,41, N 19,20.

[7] *C. E. Kwartler* und *P. Lucas*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1804 (1943).
[8] *K. Fries* und *E. Roth*, Ann. Chem. **404**, 81 (1914).

Eine enzymatische Synthese der Alkaloide Hygrin, Cuskhygrin, Isopelletierin und Methylisopelletierin

Von

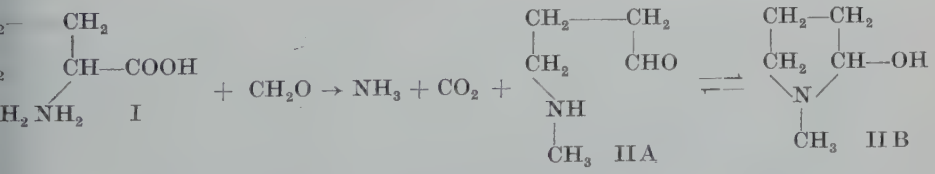
Hans Tuppy und **Monier Shaker Faltaous***

Aus dem Institut für Biochemie der Universität Wien

(Eingegangen am 8. Januar 1960)

In Gegenwart des Enzyms Diaminoxydase entsteht in einer bei pH 7,6 gepufferten und belüfteten Mischung von N-Methylputrescin und Acetessigsäure das Alkaloid Hygrin. Wird die Acetessigsäure durch Acetondicarbonsäure ersetzt, so bilden sich Hygrin und Cuskhygrin. Cadaverin und N-Methylcadaverin geben bei der enzymatischen Oxydation in Gegenwart von Acetessigsäure Isopelletierin und Methylisopelletierin. Diese Reaktionen verlaufen mit befriedigender Ausbeute und sind mit Hinblick auf die Biogenese der Alkaloide von Interesse.

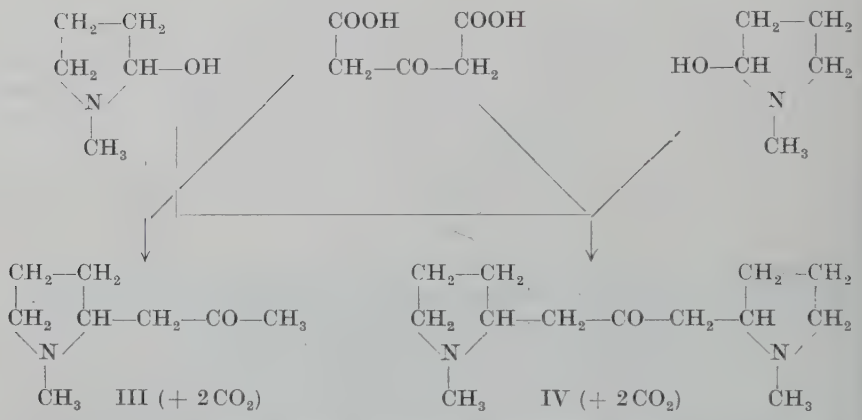
Die grundlegende Theorie der Alkaloid-biogenese, die von *R. Robinson*[1] im Jahre 1917 veröffentlicht wurde, sah für die Pyrrolidinalkaloide Hygrin und Cuskhygrin folgende Bildungsweise vor: Zunächst werde Ornithin (I) durch Formaldehyd methyliert, oxydiert und decarb-



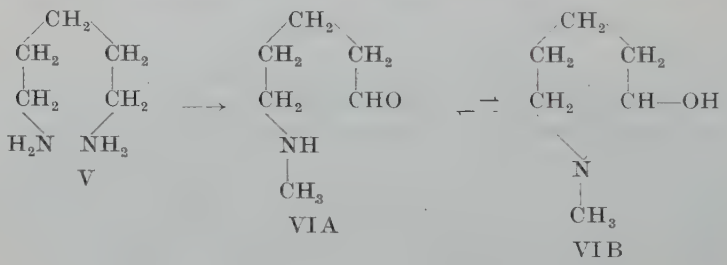
oxyliert; sodann reagierten ein oder zwei Moleküle des entstandenen γ-Methylamino-butyraldehyds (II A) bzw. des ihm isomeren Carbinolamins (II B) mit Acetondicarbonsäure zu Hygrin (III) und Cuskhy-

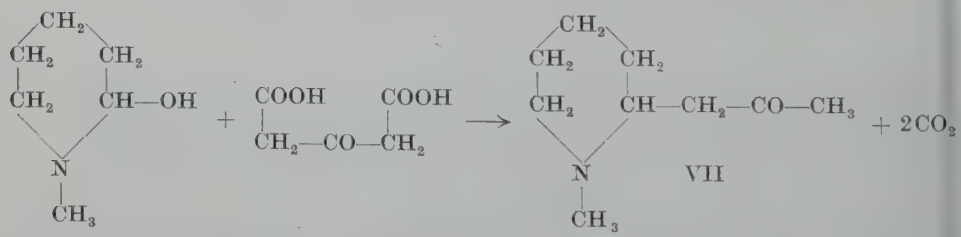
* Faculty of Veterinary Medicine, Cairo.

[1] *R. Robinson*, J. Chem. Soc. [London] **111**, 876 (1917).



grin (IV). Auf analoge Weise formulierte *Robinson* auch die Entstehung des Methylisopelletierins (VII) aus Lysin (V), bei der δ-Methylamino-





valeraldehyd (VI A) oder das isomere α-Hydroxy-N-methylpiperidin (VI B) intermediär auftreten und mit Acetondicarbonsäure reagieren sollte.

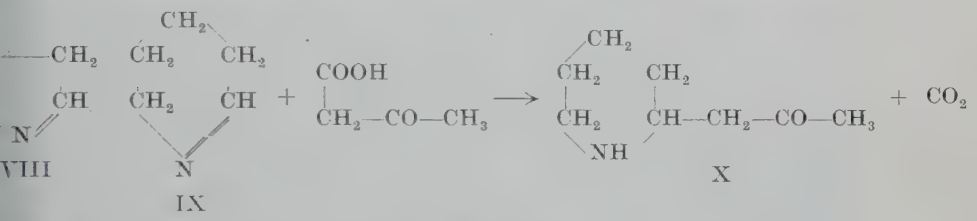
Den experimentellen Beweis, daß γ-Methylamino-butyraldehyd (II A) und δ-Methylamino-valeraldehyd (VI A) bzw. die Carbinolamine (II B und VI B) unter zellmöglichen Bedingungen in der von *Robinson* vorausgesehenen Art mit β-Ketosäuren reagieren, haben *Anet*, *Hughes* und *Ritchie*[2] sowie *Galinovsky*, *Wagner* und *Weiser*[3] erbracht. Diese Autoren

[2] *E. Anet*, *G. K. Hughes* und *E. Ritchie*, Nature **163**, 289 (1949); **164**, 501 (1949).

[3] *F. Galinovsky*, *A. Wagner* und *R. Weiser*, Mh. Chem. **82**, 551 (1951).

zeigten, daß II, durch schonende Hydrolyse des γ-Methylamino-butyraldehyd-acetals oder durch Reduktion von N-Methylpyrrolidon mit $^1/_4$ Mol Lithiumaluminiumhydrid dargestellt, bei der Umsetzung mit Acetessigsäure und Acetondicarbonsäure in guter Ausbeute die Alkaloide Hygrin (III) und Cuskhygrin (IV) ergibt; ebenso setzt sich VI, durch saure Hydrolyse seines Acetals oder durch Reduktion des N-Methylpiperidons gewonnen, mit Acetessigsäure oder Acetondicarbonsäure glatt zu Methylisopelletierin (VII) um.

Schöpf[4], der sich eingehend mit der Chemie des Δ^1-Pyrrolins (VIII) und Δ^1-Piperideins (IX) befaßte, sah in diesen am Stickstoff nicht methylierten Heterocyclen wahrscheinliche Zwischenprodukte der Synthese der Alkaloide von der Art des Hygrins und Isopelletierins. Er konnte experimentell zeigen, daß Isopelletierin (X) sich unter physiologischen



Reaktionsbedingungen aus Δ^1-Piperidein (IX) und Acetessigsäure bilden kann[5]. Auch *Anet, Hughes* und *Ritchie*[2] sowie *Galinovsky* und Mitarbeiter[3] beschrieben die Erzeugung von Isopelletierin durch Umsetzung von chemisch dargestelltem Piperidein mit Acetessigsäure oder Acetondicarbonsäure.

Bezüglich der Biogenese der von *Robinson* und von *Schöpf* für Zwischenprodukte der natürlichen Alkaloid-Synthese gehaltenen Verbindungen II, VI, VIII und IX sind heute schon etwas klarere Vorstellungen möglich. Δ^1-Pyrrolin (VIII) und Δ^1-Piperidein (IX) können, wie *Mann* und *Smithies*[6] sowie *Hasse* und *Maisack*[7] experimentell dargetan haben, aus Putrescin und Cadaverin, den Decarboxylierungsprodukten des Ornithins und Lysins, unter der Einwirkung des Enzyms Diaminoxydase entstehen. Nach *Zeller*[8] sind nicht nur Putrescin und Cadaverin, sondern auch N-Methylputrescin und N-Methylcadaverin Substrate der Diamin-

---

[4] *C. Schöpf*, Angew. Chem. **61**, 31 (1949).

[5] *C. Schöpf, F. Braun, K. Burkhardt, G. Dummer* und *H. Müller*, Ann. Chem. **626**, 123 (1959).

[6] *P. J. G. Mann* und *W. R. Smithies*, Biochem. J. **61**, 89 (1955).

[7] *K. Hasse* und *H. Maisack*, Naturwiss. **42**, 627 (1955); Biochem. Z. **327**, 296 (1955).

[8] *E. A. Zeller, J. R. Fouts, J. A. Carbon, J. C. Lazanas* und *W. Voegtli*, Helv. Chim. Acta **39**, 1632 (1956).

oxydase; wenngleich die Verbindungen, die bei der enzymatischen Oxydation dieser monomethylierten Diamine auftreten, bisher noch nicht isoliert und identifiziert worden sind, darf man doch annehmen, daß es die Methylamino-aldehyde II und VI sind.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche zeigen, daß sich die enzymatische Umwandlung von Diaminen in Aminoaldehyde mit der nicht-enzymatischen Kondensation der letzteren mit β-Ketosäuren in vitro vereinen läßt und eine einfache Alkaloidsynthese darstellt, die unter zellmöglichen Bedingungen mit befriedigenden Ausbeuten verläuft und vermutlich der Alkaloid-biogenese nahe verwandt ist.

Experimenteller Teil

Material

Diaminoxydase wurde nach den Angaben von *Kapeller-Adler*[9] aus Schweinenieren gewonnen. Bestimmungen der Wirksamkeit des Enzympräparats, mit Histamin als Substrat nach *Kapeller-Adler*[10] ausgeführt, ergaben Werte von 1000 bis 1200 Permanganat-Einheiten (P. E.) je mg Protein; die Aktivität des Diaminoxydase-Präparats gegenüber N-Methylputrescin betrug 550—650, gegenüber N-Methylcadaverin 800—900 und gegenüber Cadaverin 400—500 P.E./mg Protein.

Kristallisierte *Katalase* wurde aus Rinderleber nach der Vorschrift von *Schnuchel*[11] erhalten.

Die Synthese von *N-Methylputrescin* erfolgte nach der Vorschrift von *Dudley* und *Thorpe*[12], diejenige von *N-Methylcadaverin* nach *R. Enger*[13]; von dieser Prozedur wichen wir nur bei der Abspaltung des Benzoylrestes aus 1-Benzoylamino-5-methylamino-pentan-hydrochlorid ab. Letzteres wurde mit der 5fachen Gewichtsmenge Salzsäure (d = 1,18) 8 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nachdem der erkaltete Rohrinhalt mit dest. Wasser verdünnt worden war, wurde die ausgeschiedene Benzoesäure abgesaugt. Das durch Eindampfen des Filtrats erhaltene Kristallisat wurde aus absol. Äthanol umgelöst. Die Ausbeute an dem in Alkohol wenig löslichen, hygroskopischen Dihydrochlorid des N-Methylcadaverins war nahezu quantitativ. Schmp. 180—182°.

$C_6H_{16}N_2 \cdot 2\,HCl$. Ber. C 38,10, H 9,59. Gef. C 38,22, H 9,72.

Bei der Herstellung der *Acetessigsäure* aus ihrem Äthylester folgten wir der Methode von *Shaffer*[14], bei der der *Acetondicarbonsäure* aus Citronensäure den „Organic Syntheses"[15].

Das *Dragendorff*-Reagens wurde nach den Angaben von *Schultz* und *Strauss*[16] bereitet.

[9] *R. Kapeller-Adler*, Biochem. J. **44**, 70 (1949).
[10] *R. Kapeller-Adler*, Biochem. J. **48**, 99 (1951).
[11] *G. Schnuchel*, Z. physiol. Chem. **298**, 241 (1954).
[12] *H. W. Dudley* und *W. V. Thorpe*, Biochem. J. **19**, 845 (1925).
[13] *R. Enger*, Z. physiol. Chem. **189**, 239 (1930).
[14] *P. A. Shaffer*, J. Biol. Chem. **47**, 433 (1921).
[15] Organic Synth., Coll. Vol. I, Seite 99.
[16] *O. E. Schultz* und *D. Strauss*, Arzneimittelforsch. **5**, 342 (1955).

Methoden

Papierchromatographie (Tab. 1). Hygrin, Cuskhygrin, Isopelletierin und Tab. 1 Methylisopelletierin wurden als Hydrochloride auf Schleicher & Schüll-Papier No. 2043 a mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) als Lösungsmittel absteigend chromatographiert und sodann auf den Papierstreifen durch Besprühen mit *Dragendorff*-Reagens lokalisiert. Isopelletierin gab im Gegensatz zu den drei anderen Alkaloiden auf den Chromatogrammen mit diesem Reagens eine nur schwache Farbreaktion, ließ sich jedoch auch in geringer Menge durch seine Blaufärbung mit Natriumnitroprussiat, Acetaldehyd und Natriumcarbonat[17] nachweisen.

Tabelle 1. Papierchromatographie der Hydrochloride von Hygrin, Cuskhygrin, Isopelletierin und Methylisopelletierin

	R_F	Farbe mit *Dragendorff*-Reagens
Hygrin	0,45	purpurn
Cuskhygrin	0,21	orangerot
Isopelletierin	0,58	rot
Methylisopelletierin	0,59	rot

Vorversuche hatten zur Aufgabe, die günstigsten Bedingungen (pH, Inkubationsdauer, An- oder Abwesenheit von Katalase) für die enzymatische Synthese des *Hygrins* aus N-Methyl-putrescin und Acetessigsäure zu finden (Tab. 2). Zu diesem Zwecke wurden neutralisierte Lösungen, die 7 mg (0,04 mMol) N-Methylputrescin-dihydrochlorid und 40 mg (0,32 mMole) Natrium-acetoacetat in 1,1 ml enthielten, mit 0,4 ml Phosphatpuffer, 0,5 ml Diaminoxydase (1200 P.E./ml) und gegebenenfalls mit 50 µg krist. Katalase und 0,05 ml Äthanol vermischt, 2 Min. lang von Sauerstoff durch-

Tabelle 2. Enzymatische Synthese des Hygrins. Alle Ansätze enthielten 0,04 mMole N-Methylputrescin, 0,32 mMole Acetoacetat und 600 P. E. Diaminoxydase und hatten ein Gesamtvolum von 2 ml. Die Endkonzentration an Phosphatpuffer betrug 0,1 M.

pH	Inkubationsdauer (in Stdn.)	Katalase (µg)	Äthanol (ml)	Ausbeute an Hygrin (%)	
				Als Tetrajodobismutat isoliert	korr.
6,8	24	—	—	22	27
7,2	24	—	—	27	33
7,6	24	—	—	28	35
7,6	24	—	—	31	39
7,6	48	—	—	35	43
7,6	48	—	—	36	44
7,6	48	50	—	41	50
7,6	48	50	0,05	39	48

[17] *K. Macek, J. Hacaperkova* und *B. Kakác*, Pharmazie **11**, 533 (1956); Z. analyt. Chem. **157**, 229 (1957).

strömen gelassen und hierauf bei 37° unter Sauerstoff inkubiert. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurden die Reaktionsmischungen 20 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, durch Abzentrifugieren koagulierten Proteins geklärt und mit je 4 ml *Dragendorff*-Reagens versetzt. Nach mehrstdg. Stehen wurde der voluminöse rote Niederschlag von Hygrin-tetrajodobismutat abzentrifugiert, mit dest. Wasser gut gewaschen, getrocknet und gewogen.

N-Methylputrescin gibt mit Kaliumtetrajodobismutat unter diesen Bedingungen keinen Niederschlag. Die in der vorletzten Spalte der Tab. 2 angegebenen Ausbeuten an Hygrin sind aus dem Gewicht des gefällten und isolierten Tetrajodobismutats errechnet und haben zur Voraussetzung, daß die Fällung eine quantitative ist; diese Voraussetzung ist jedoch nicht voll erfüllt, da ein Kontrollversuch, bei dem eine Lösung von reinem Hygrinbitartrat mit *Dragendorff*-Reagens umgesetzt wurde, nur 81% der berechneten Niederschlagsmenge ergab. Die in der letzten Spalte der Tab. 2 angegebenen korrigierten Hygrin-Ausbeuten tragen der unvollständigen Fällung des Alkoloids Rechnung.

Bei den Hauptversuchen zur enzymatischen Synthese des Hygrins, Cuskhygrins, Isopelletierins und Methylisopelletierins (Tab. 2) wurden die Alkoloide als Pikrate isoliert. Als Beispiel sei hier die Darstellung des *Methylisopelletierins* eingehender beschrieben. Eine Lösung von 100 mg (0,53 mMole) N-Methyl-cadaverin-dihydrochlorid und 500 mg (4,0 mMole) Natrium-acetoacetat in 18 ml Wasser wurde neutralisiert, sodann mit 6 ml 0,5 M Phosphatpuffer (pH 7,6) und 6 ml Diaminoxydase-Lösung (1200 P.E./ml) versetzt, mit Sauerstoff gesättigt und 40 Stdn. lang in einer Sauerstoffatmosphäre inkubiert. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure und 20 Min. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad wurde das ausgefallene Protein abzentrifugiert, der klare Überstand im Vak eingeengt, stark alkalisch gemacht und viermal mit Äther ausgeschüttelt. Ein kleiner Teil des Ätherextraktes wurde eingedunstet, mit 0,1 N HCl aufgenommen und papierchromatographisch geprüft; beim Besprühen des Chromatogramms mit *Dragendorff*-Reagens entstand nur ein einziger roter Farbfleck, dessen R_F-Wert mit dem von Methylisopelletierinhydrochlorid überinstimmte. Die Hauptmenge des Ätherextraktes wurde eingeengt und mit einer äther. Lösung von 60 mg Pikrinsäure versetzt. Die rohe Fällung gab beim Umkristallisieren aus Äthanol 60 mg reines Pikrat mit einem Schmp. von 158 bis 159° (Ausb. 30% d. Th). Die Mischung mit einem authentischen Methylisopelletierin-pikrat zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bei der Umsetzung von N-Methylputrescin (0,57 mMole) mit Acetondicarbonsäure (0,17 mMole) in Gegenwart von Diaminoxydase entstanden erwartungsgemäß sowohl *Cuskhygrin* als auch *Hygrin*. Wie sich papierchromatographisch nachweisen ließ, übertraf die Menge des Cuskhygrins die des Hygrins. Zur Trennung der zwei Alkaloide wurde deren Mischung, die mit Äther aus dem alkalisch gemachten Inkubationsansatz extrahiert worden war, einer Verteilungschromatographie zugeführt. In ein 34 cm langes Chromatographierrohr (d = 1,7 cm) wurde eine Aufschlämmung von Whatman-Cellulosepulver in Aceton eingegossen. Nachdem sich die Cellulose abgesetzt hatte, ließ man das Aceton durch ein Gemisch von 3 Volumteilen n-Butanol, 1 Teil Eisessig und 1 Teil Wasser aus der Säule verdrängen. Sodann wurde die Alkaloidmischung in 1 ml des Butanol-Eisessig-Wasser-Gemisches auf die Säule gebracht und mit dem gleichen Lösungsmittel chromatographiert. Der Säulen-Ausfluß wurde in 3 ml-Fraktionen gesammelt,

ein kleiner Teil jeder Fraktion mit Hilfe des *Dragendorff*-Reagens auf seinen Alkaloidgehalt und gegebenenfalls papierchromatographisch auf die Natur des vorhandenen Alkaloids geprüft. Die Fraktionen 27–29 erwiesen sich als hygrin-, die Fraktionen 34–42 als cuskhygrinhältig. Die letzteren wurden vereinigt und zur Trockene gebracht. Durch Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser, Alkalisieren, Extrahieren mit Äther, Einengen des Ätherextraktes, Fällen mit einer äther. Pikrinsäurelösung und Umkristallisieren des gefällten Materials aus Wasser wurden 20 mg reines Cuskhygrindipikrat gewonnen. Sein Schmp. und der Mischschmelzpunkt mit anderweitig synthetisiertem Cuskhygrin-dipikrat lagen bei 215—216°.

Besprechung der Ergebnisse

Diaminoxydase-präparate lassen sich sowohl aus pflanzlichem als auch aus tierischem Material gewinnen. In der vorliegenden Arbeit verwendeten wir das in Schweinenieren vorkommende Enzym, da dieses verhältnismäßig einfach und zu allen Jahreszeiten mit guter Wirksamkeit gewonnen und weitgehend gereinigt werden kann. Auch ist die Substratspezifität der Schweinenieren-Diaminoxydase besonders gründlich erforscht, vor allem dank der Arbeiten von *Zeller* und Mitarbeitern[18]; auf diese Autoren geht u. a. der für die vorliegende Untersuchung überaus wichtige Befund zurück, daß nicht nur Putrescin und Cadaverin, sondern auch deren N-monomethylierte Derivate Substrate des Enzyms sind[8].

Die Aminoaldehyde, die aus Diaminen bei der durch Diaminoxydase katalysierten Reaktion $R \cdot NH \cdot (CH_2)_n \cdot CH_2 \cdot NH_2 + O_2 + H_2O \rightarrow R \cdot NH \cdot (CH_2)_n \cdot CHO + NH_3 + H_2O_2$ entstehen, sind wenig stabile Verbindungen. Ihre Unbeständigkeit steht einer Verwendung zu präparativen chemischen Umsetzungen im Wege; dieser Schwierigkeit kann man jedoch dadurch begegnen, daß man die Aminoaldehyde in Gegenwart der ihnen zugedachten Reaktionspartner entstehen und von diesen unmittelbar bei oder nach ihrer Bildung abfangen läßt. Dank der Tatsache, daß die Wirksamkeit der Diaminoxydase durch Ketosäuren wie Acetessigsäure oder Acetondicarbonsäure, die mit Aminoaldehyden unter milden Bedingungen glatt reagieren, nicht ernstlich beeinträchtigt wird, ist es uns möglich gewesen, einige Alkaloide in vitro durch gleichzeitigen Ablauf der enzymatischen Bildung von Aminoaldehyden und der nichtenzymatischen Reaktion der Aminoaldehyde mit β-Ketosäuren auf ergiebige Weise zu synthetisieren.

Am Beispiel der Hygrinsynthese aus N-Methylputrescin und Acetessigsäure wurde der Einfluß einiger veränderlicher Reaktionsbedingungen auf den Syntheseablauf untersucht (Tab. 2). Im pH-Bereich zwischen 6,8 und 7,6 stieg die Hygrin-Ausbeute mit sinkender Acidität an. Die Geschwindigkeit des Reaktionsprozesses

[18] *E. A. Zeller* in „The Enzymes: Chemistry and Mechanism of Action", ed. by *J. B. Sumner* and *K. Myrbäck*, Vol. II, Part 1, p. 544 (Acad. Press 1951).

Tabelle 3. Enzymatische Synthese von Hygrin, Cuskhygrin, Isopelletierin und Methylisopelletierin. Die Inkubationsdauer betrug stets 48 Stdn. Die Ausbeute an reinem Pikrat ist bei der Synthese des Hygrins, Isopelletierins und Methylisopelletierins auf die eingesetzte Menge Diamins bezogen, bei der des Cuskhygrins auf die verwendete Menge von Acetondicarbonsäure

Diamin	Ketosäure	Diamin-oxydase (P. E.)	Katalase µg	Volum der Inkubations-mischung	pH	Molarität des Phosphat-puffers	Gewonnenes Alkaloid	Schmp. des Pikrats	Ausbeute an reinem Pikrat (% d. Th.)
N-Methyl-putrescin 0,34 mMol	Acetessigsäure 2,4 mMol	5000	750	24 ml	7,6	0,1 M	Hygrin	149—150° (aus Äthanol)	26%
Cadaverin 0,57 mMol	Acetessigsäure 4,0 mMol	14400	—	30 ml	7,6	0,08 M	Isopel-letierin	148—149° (aus Äthanol)	36%
N-Methyl-cadaverin 0,53 mMol	Acetessigsäure 4,0 mMol	7200	—	30 ml	7 6	0,08 M	Methyliso-pelletierin	158—159° (aus Äthanol)	30%
N-Methyl-putrescin 0,57 mMol	Acetondicarbon-säure 0,17 mMol	9600	1250	24 ml	7,2	0,1 M	Cuskhygrin	215—216° (aus Wasser)	17%

war offenbar nicht hoch, da eine Verlängerung der Inkubationsdauer von 24 auf 48 Stdn. eine (allerdings nur geringe) Verbesserung der Ausbeute bewirkte. Als günstig erwies sich ein Zusatz von Katalase zu den Ansätzen, sei es mit oder ohne gleichzeitige Zugabe von Alkohol; Katalase und Äthanol beseitigen das im Verlaufe der Aminoxydation gebildete und nicht unschädliche Wasserstoffperoxyd durch eine gekoppelte peroxydatische Reaktion[7, 19]. Im Verlaufe einer 48stdg. Inkubation von N-Methylputrescin mit Acetessigsäure in Gegenwart von Diaminoxydase und Katalase bei 37° und pH 7,6 entstand Hygrin in einer Ausbeute, die 50% der theoretisch erreichbaren betrug.

Wie die Tab. 3 zeigt, konnten durch enzymatisch-chemische Synthese aus den Diaminen N-Methylputrescin, Cadaverin und N-Methylcadaverin einerseits und Acetessigsäure andererseits in 26 bis 36proz. Ausbeute Hygrin, Isopelletierin und Methylisopelletierin in Form ihrer reinen Pikrate gewonnen werden. Die wenig befriedigende Ausbeute an Cuskhygrin bei der in Gegenwart von Diaminoxydase vorgenommenen Umsetzung von N-Methylputrescin und Acetondicarbonsäure ist die Folge größerer Verluste bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes.

Es ist vernünftig anzunehmen, daß die Biosynthese des Isopelletierins in der Pflanze analog verläuft wie die hier beschriebene zweistufige in vitro-Synthese. Für diese Annahme spricht es, daß im Pflanzenreich sowohl Aminosäure-decarboxylasen vorkommen, die Lysin und Ornithin in Cadaverin und Putrescin, als auch Diaminoxydasen, die Cadaverin und Putrescin in Aminoaldehyde verwandeln. Zweifelhafter ist es, ob die am Stickstoff methylierten Alkaloide Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin in der Pflanze ebenfalls auf die hier in vitro erprobte Art entstehen. Unseres Wissens ist ein natürliches Vorkommen von N-Methylputrescin und -cadaverin bisher nicht erwiesen. Es läßt sich derzeit noch nicht entscheiden, ob die Einführung von Methylgruppen der letzte Schritt der Biosynthese der genannten Alkaloide ist oder aber in der Pflanze bereits früher, etwa nach der Decarboxylierung der Aminosäuren Lysin und Ornithin zu Diaminen, stattfindet.

---

[19] *D. Keilin* und *E. F. Hartree*, Proc. Roy. Soc. [London] **B 119**, 141 (1936).

Über Hafniumkarbid enthaltende Karbidsysteme

(HfC—TiC—VC, —NbC—VC, —TaC—VC, —UC—ZrC, —UC—NbC und —UC—TaC)

Von

E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und **A. Neckel**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol.

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Dezember 1959)

Die Monokarbide der Metalle der IV a- und V a-Gruppe des Periodensystems sind untereinander, bis auf die Paare ZrC—VC[1, 2] und HfC—VC[3, 4] lückenlos mischbar. Die Rolle des Zusatzes von Drittkarbiden, wie TiC, NbC und TaC, zum Paar ZrC—VC wurde durch Arbeiten von *J. T. Norton* und *A. L. Mowry*[5] eingehend ermittelt. Danach besteht im Pseudodreistoff auf dem Schnitt bei 2000° C jeweils eine Mischungslücke, welche am stärksten durch NbC und am wenigsten durch TiC eingeengt wird; TaC liegt in seiner Wirkung dazwischen.

Es war nun von Interesse, das Verhalten des analogen Paares HfC—VC gegen dieselben Drittkarbide zu untersuchen, weil sich herausstellte, daß Zirkonium und Hafnium selbst in dieser Verbindungsklasse keine vollkommen homologen Elemente sind. Im System: HfC—UC[4] tritt nämlich im Gegensatz zu den Verhältnissen im System: ZrC—UC[6, 7],

[1] *Nowotny, H.* und *R. Kieffer*, Metallforsch. **2**, 257 (1947).

[2] *Norton, J. T.* und *A. L. Mowry*, Trans. AIME **185**, 133 (1949).

[3] *Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky* und *C. Brukl*, Mh. Chem. **90**, 86 (1959).

[4] *Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).

[5] *Norton, J. T.* und *A. L. Mowry*, J. Metals **3**, 923 (1951).

[6] *Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky* und *E. Laube*, Mh. Chem. **88**, 336 (1957).

[7] *Brownlee, L. D.*, J. Brit. Nuclear Energy **4**, 35 (1959).

(lückenlos mischbar) bei 2000° C noch eine Mischungslücke auf. Aus diesem Grunde wurde auch der Einfluß von Drittkarbiden auf das letztgenannte System studiert. Die relativ große Ähnlichkeit der Monokarbide hinsichtlich Aufbau, Eigenschaften und Bindungsmechanismus macht zudem diese Dreistoffe einer näherungsweisen thermodynamischen Auswertung zugänglich.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen dienten die feingemahlenen Einzelkarbide ($< 60\,\mu$). Eine Übersicht über Zusammensetzung und Gitterparameter der eingesetzten Karbide gibt Tab. 1.

Tabelle 1. Angaben über die verwendeten Karbide

Karbid	C in Gew. %	C frei, in Gew %	C theor., in Gew. %	a in Å*
TiC	19,02	0,19	20,0	4,324
ZrC	12,33	1,46	11,6	4,696
HfC	6,40	0,33	6,3	4,632**
VC	18,35	1,83	19,1	4,165
NbC	11,50	0,52	11,4	4,470
TaC	6,04	0,05	6,2	4,456
UC	4,90	0,03	4,8	4,962

* Gegenüber früheren Veröffentlichungen sind hier Å-Einheiten benützt.

** Das Hafniumkarbid besitzt einen ausgedehnten Homogenitätsbereich, der sich wie bei den meisten analogen Monokarbiden unter Bildung einer Defektstruktur nach der metallreichen Seite erstreckt. Bei 1550° C liegt die Zusammensetzung von HfC_{1-x} zwischen 37 und 49 At% C. Es scheint, daß eine vollständige Karburierung (50 At% C) nicht möglich ist. Eine ausführliche Mitteilung erfolgt später.

Die Karbide wurden auf dem üblichen Weg durch Karburierung der entsprechenden Oxyde oder der Metallpulver mit Ruß bei rund 2000° C hergestellt. TiC und VC wiesen einen beträchtlichen Kohlenstoffdefekt auf, welchem Umstand bei der Herstellung der Dreistoffproben durch Zugabe der erforderlichen Menge an Kohlenstoff in Form von Ruß gemäß dem Sollwert Rechnung getragen wurde. Die Schwierigkeit der vollständigen Durchkarburierung bei manchen Karbiden ist aber seit langem bekannt. In Bezug auf die erhaltenen Gitterkonstanten besteht gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten.

Die Herstellung der notwendigen Probekörper erfolgte nach den bereits früher beschriebenen Methoden durch Heißpressen und nachfolgende Homogenisierungsglühung. In allen Fällen wurde zur Diffusionserleichterung etwa 1% Co zugesetzt. Die Glühung geschah im Kohlerohrofen unter Wasserstoff; lediglich UC-haltige Proben mußten wegen der Überkohlungsgefahr des Urankarbides zu UC_2 unter gereinigtem Argon getempert werden.

Die schnelle Abkühlung nach Ausschaltung des Ofens wurde als ausreichend erachtet, den Zustand bei der Homogenisierungstemperatur einzufrieren.

Die Glühbehandlung der verschiedenen Systeme ist in nachstehender Tab. 2 angeführt.

Tabelle 2. Angabe von Glühtemperatur und -dauer

System	Glühtemperatur °C	Glühdauer Stdn.
HfC—VC	2050	28
HfC—VC—TiC	2050	28
HfC—VC—NbC	2050	25
HfC—VC—TaC	2050	18
HfC—UC—ZrC	2050	15
HfC—UC—NbC	2050	15
HfC—UC—TaC	2050	15

Nach dieser Behandlung waren die Probekörper praktisch vollständig im Gleichgewicht*.

Die Identifizierung der vorhandenen Phasen erfolgte ausschließlich röntgenographisch.

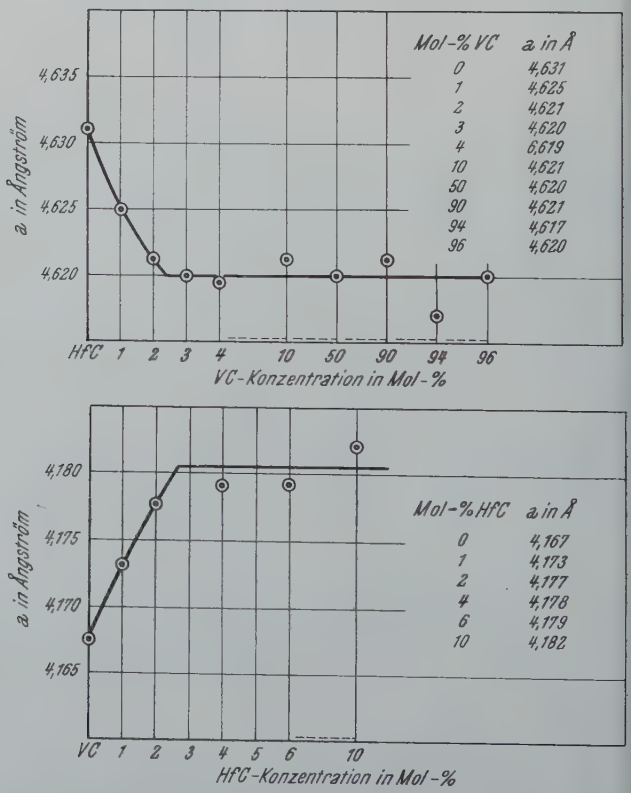


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten von HfC in Abhängigkeit von der VC-Konzentration bei 2050° C

* Die Röntgeninterferenzen (Pulveraufnahmen) bei großem Glanzwinkel waren scharf, die Dublettaufspaltung vollkommen.

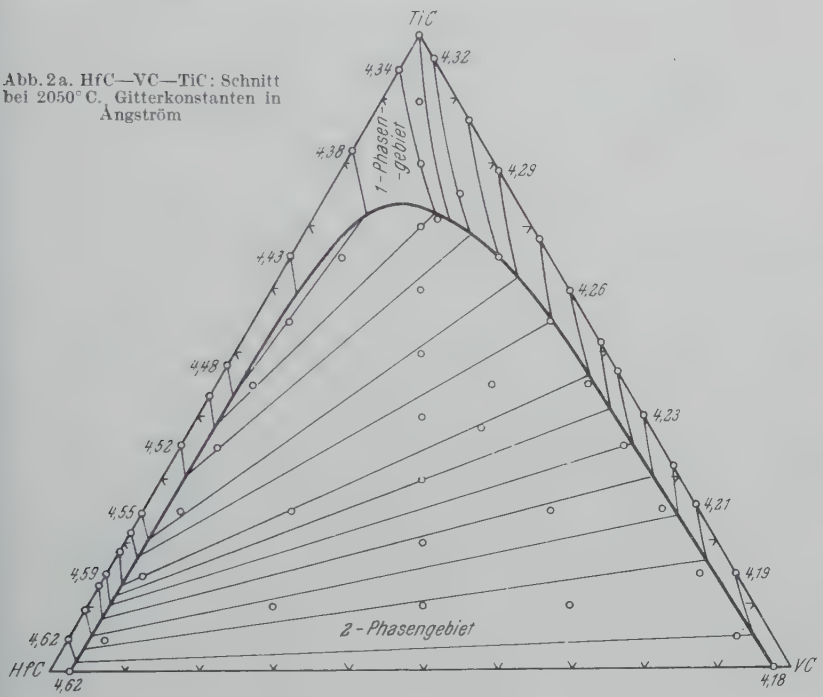


Abb. 2a. HfC—VC—TiC: Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

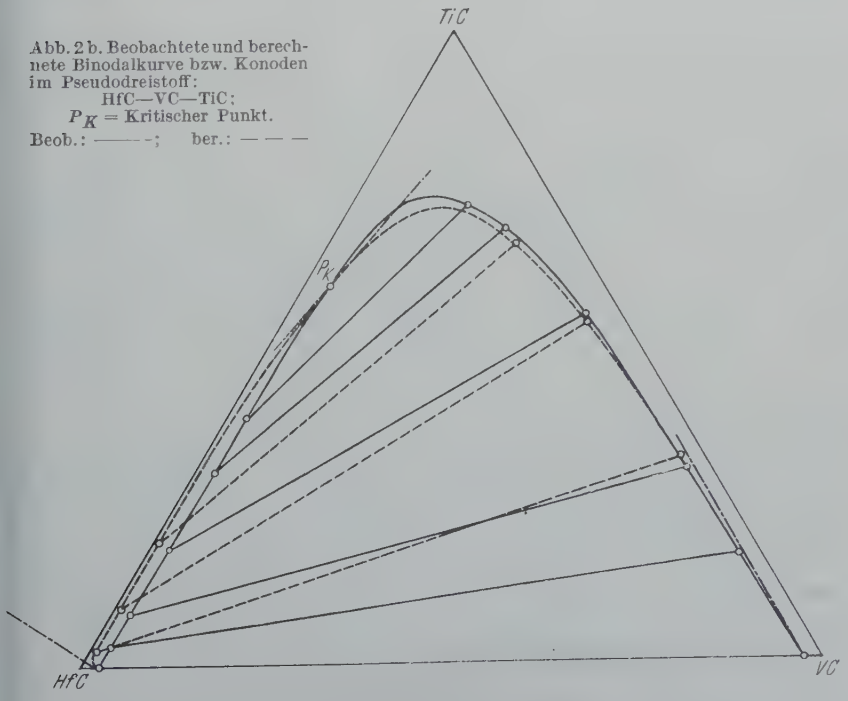


Abb. 2b. Beobachtete und berechnete Binodalkurve bzw. Konoden im Pseudodreistoff:
HfC—VC—TiC;
P_K = Kritischer Punkt.
Beob.: ———; ber.: — — —

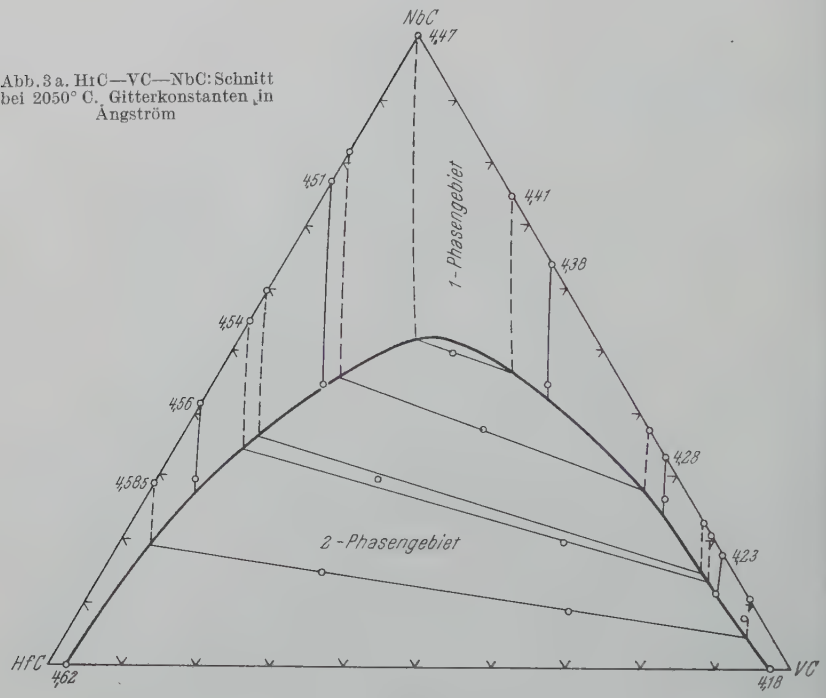


Abb. 3 a. HfC—VC—NbC: Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

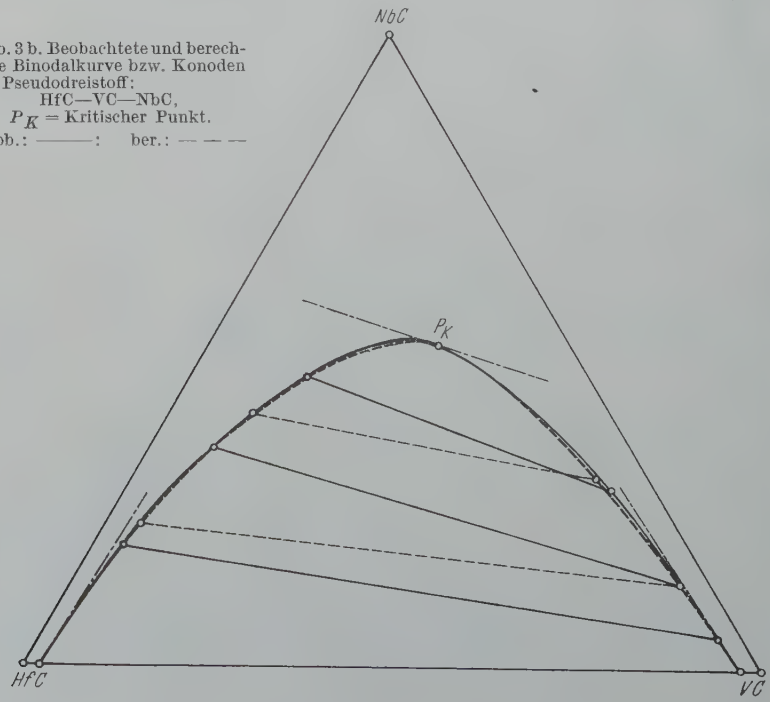


Abb. 3 b. Beobachtete und berechnete Binodalkurve bzw. Konoden im Pseudodreistoff: HfC—VC—NbC, P_K = Kritischer Punkt. Beob.: ———: ber.: — — —

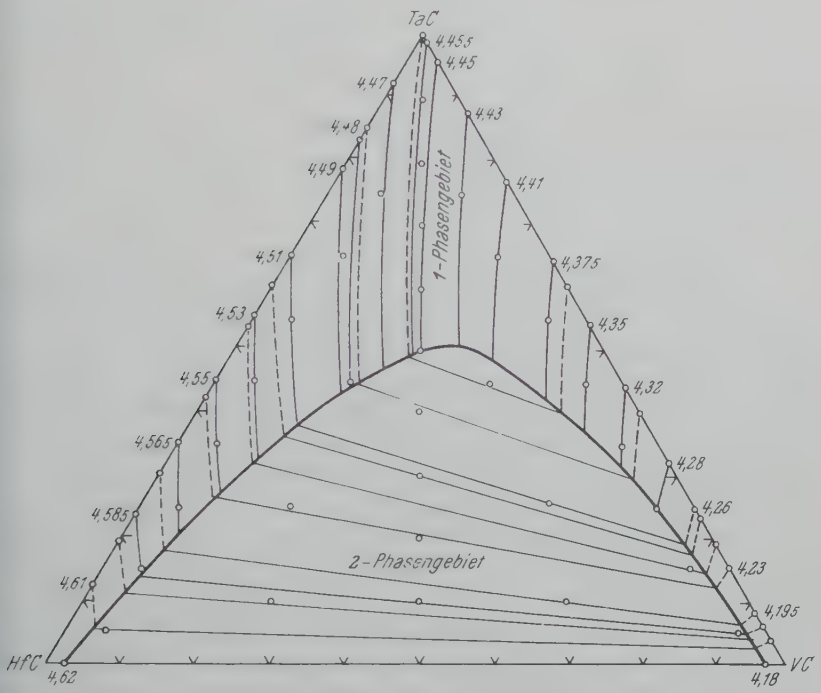


Abb. 4. HfC—VC—TaC: Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

Systeme: HfC—VC—MeC (Me = Ti, Nb, Ta)

Der Aufbau der Randsysteme wurde bereits mitgeteilt[1–5, 8, 9]. Lediglich das Paar HfC—VC wurde zur genauen Festlegung des Homogenitätsbereiches nochmals untersucht. Die Auswertung der Pulveraufnahmen ist in Abb. 1 aufgezeigt. Danach ist die Löslichkeit bei 2050° C auf beiden Seiten praktisch gleich groß und beträgt rund 2,5 Mol%. Im analogen Paar ZrC—VC[2] beträgt die Löslichkeit bei 2100° C rund 5 Mol% auf der ZrC-reichen und weniger als 2 Mol% auf der VC-reichen Seite.

Die Lage der Mischungslücke der untersuchten Proben samt isoparametrigen Linien und Konoden geht aus den Abb. 2 bis 4 für die Schnitte in den Systemen HfC—VC—MeC (Me = Ti, Nb, Ta) bei 2050° C hervor. Sie sind im Charakter den entsprechenden Dreistoffen mit ZrC ähnlich. Durch TiC wird die Mischungslücke im ZrC-System bei rund 77 Mol% TiC, im HfC-System, nur wenig davon verschieden, bei rund 73 Mol%

[8] *Krainer, H.* und *C. Konopicky*, Arch. Eisenhüttenwes. **21**, 119 (1950).
[9] *Kovalsky, A. E.* und *J. S. Umansky*, J. fiz. Chim. (russ.) **20**, 769 (1946).

TiC geschlossen. Das kann mit dem Volumen in Einklang gebracht werden, da HfC einen etwas kleineren Gitterparameter als ZrC besitzt; auf diese Weise werden im Falle von HfC die Unterschiede zu TiC und VC geringer.

NbC verhält sich dagegen in beiden Fällen nahezu gleich: die Mischungslücke besitzt auch fast dieselbe Form. Der Scheitelpunkt liegt im HfC-System bei rund 52 Mol% NbC, im ZrC-System bei 51 Mol% NbC.

Viel stärker ausgeprägt als im ZrC-System ist die Mittlerwirkung des TaC im entsprechenden HfC-System. Während die Mischungslücke beim ersteren bis 65 Mol% TaC reicht, wird sie beim HfC-System bereits bei 50 Mol% TaC geschlossen (bei annähernd gleicher Temperatur). Eine Erklärung dieses Verhaltens liefert das Zweistoffsystem HfC—TaC: die Legierungsreihe zeigt über den ganzen Bereich eine merkliche Kontraktion gegenüber der *Vegard*-Geraden, was eindeutig auf größere Stabilität der Mischkristalle gegenüber den Einzelkarbiden hinweist. Gegenüber Niob besitzt Tantal einen etwas kleineren Atomradius, was auch noch im Hinblick auf den Kohlenstoffdefekt bei TaC angenommen werden kann. Eine höhere Löslichkeit im Falle von HfC—VC—TaC steht damit im Einklang.

Die allgemeine Richtung der Konoden ist in den HfC-Systemen ähnlich jener in den ZrC-Systemen und kann lediglich in erster Näherung durch die Größenverhältnisse der am System beteiligten Elemente erklärt werden. Die Unterschiede in der Ausdehnung der Mischungslücke sowie der speziellen Lage der Konoden sind aber in anderer Weise bedingt. Messungen von Mischungswärmen an Karbiden liegen bis jetzt nicht vor; man kennt zwar bei manchen Karbidsystemen die Temperaturabhängigkeit der Sättigungslinie, doch sind dies meist Paare nicht-isotyper Gitter, wie z. B. TiC—WC. Eine Berechnung der Mischungswärme aus solchen Daten ist außerdem wegen der meist ungenügenden Gleichgewichtseinstellung bei tiefen Temperaturen eine fragwürdige Angelegenheit.

Systeme: HfC—UC—MeC (Me = Ta, Nb, Zr)

Über die Randsysteme UC—MeC (Me = Zr, Hf, Nb, Ta) wurde vor kurzem berichtet[4, 6, 7, 10, 11]. Danach zeigen HfC und UC bereits bei 2000° C eine erhebliche gegenseitige Löslichkeit, weshalb zu erwarten war, daß durch Zusatz von Mittlerkarbiden die Mischungslücke im ternären System rasch geschlossen wird. Abb. 5, 6 und 7 zeigen die untersuchten Schnitte. Die gemessenen Gitterkonstanten im HfC-reichen Mischkristall zeigen bei den verschiedenen Systemen geringe Schwankungen[4].

[10] *Nowotny, H., R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Rev. Mét. **55**, 453 (1958).
[11] *Brownlee, L. D.*: J. Inst. Met. **87**, 58 (1958/59).

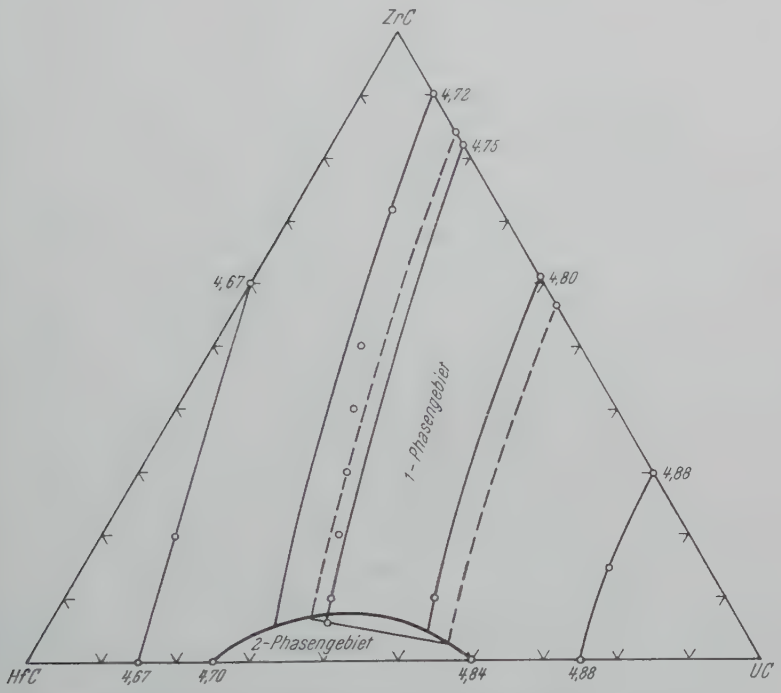


Abb. 5. HfC—UC—ZrC: Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

Am leichtesten vermittelt hier ZrC, das radienmäßig am günstigsten ist. Doch wird auch durch NbC und TaC die Mischungslücke bereits bei Zusätzen von weniger als 20 Mol% geschlossen. Die hier bestehenden geringen Unterschiede lassen sich jedoch durch den Volumfaktor nicht mehr deuten.

In diesem Zusammenhang seien die eben bekannt gewordenen Ergebnisse im Pseudodreistoffsystem: ZrC—ThC—UC erwähnt[12]. Wieder anders als im System HfC—ThC, in dem von uns[4] unter den gegebenen Herstellungsbedingungen (2200° C) praktisch keinerlei Löslichkeit gefunden wurde, konnte von *V. E. Ivanov* und *T. A. Badajeva*[12] im analogen System ZrC—ThC eine geringe gegenseitige Löslichkeit beobachtet werden. UC, das sowohl mit ZrC als auch ThC lückenlos mischbar ist, vermittelt im Pseudodreistoffsystem, so daß die Mischungslücke nach den genannten Autoren bei etwa 70 Mol% UC geschlossen wird.

[12] *Ivanov, V. E.* und *T. A Badajeva*, United Nations, Proc. II. Intern. Conf. Geneva **1958**, Vol. 6, 139.

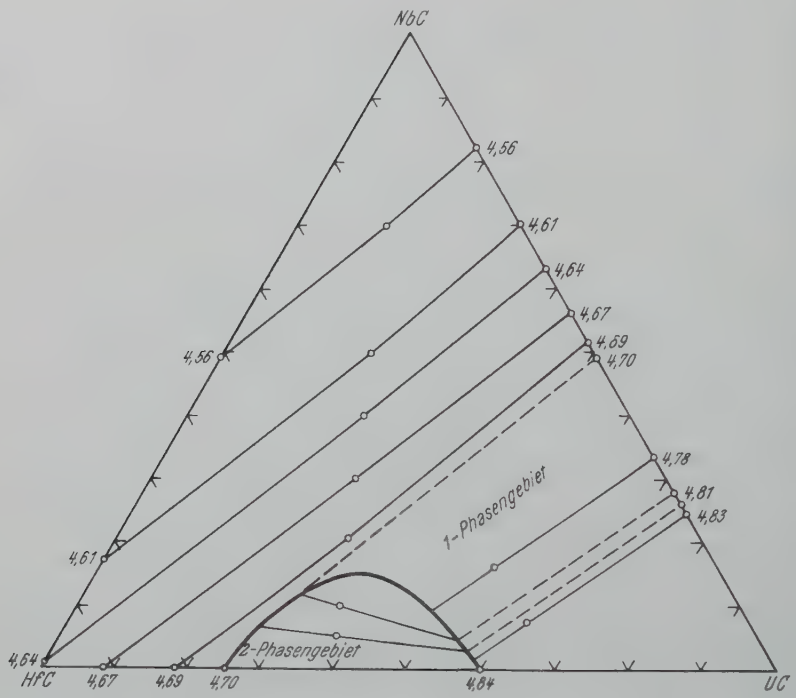


Abb. 6. HfC—UC—NbC: Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

Berechnung der Mischungswärmen und Diskussion

Wie bereits früher betont wurde, führen die Monokarbide benachbarter Gruppen — soferne die Volumbedingung erfüllt ist — zu Mischkristallen erhöhter, jene der gleichen Gruppen dagegen zu einer gegenüber dem Idealfall geringeren Stabilität. Im letztgenannten Falle geben sie zu einer Gitterdilatation Anlaß.

Eine näherungsweise Auswertung ist nach dem Ansatz für die reguläre Mischung: $\Delta G = \Sigma\, a_{ij}\, x_i\, x_j + RT\, \Sigma \ln x_i$ möglich. Man erhält daraus nach *Lagrange* die Gleichungen der Konoden und kann aus diesen mit Hilfe des Zustandsdiagramms grundsätzlich die Wechselwirkungskonstanten a_{ij} bestimmen. Der Ansatz ist zweifellos zu vereinfacht, um sichere quantitative Aussagen über den Verlauf der freien Energie im ternären Gebiet machen zu können, doch läßt er, wie unten gezeigt wird, einige interessante Folgerungen zu.

Aus dem Verlauf der Konoden sieht man klar, daß die Lösungstendenz TiC—ZrC (HfC) schwächer ist als jene von TiC—VC, wenngleich der Unterschied der Radien bzw. der Gitterkonstanten a priori zugunsten von diesem liegt. Es fällt auf, daß die Konoden sehr stark nach HfC hin-

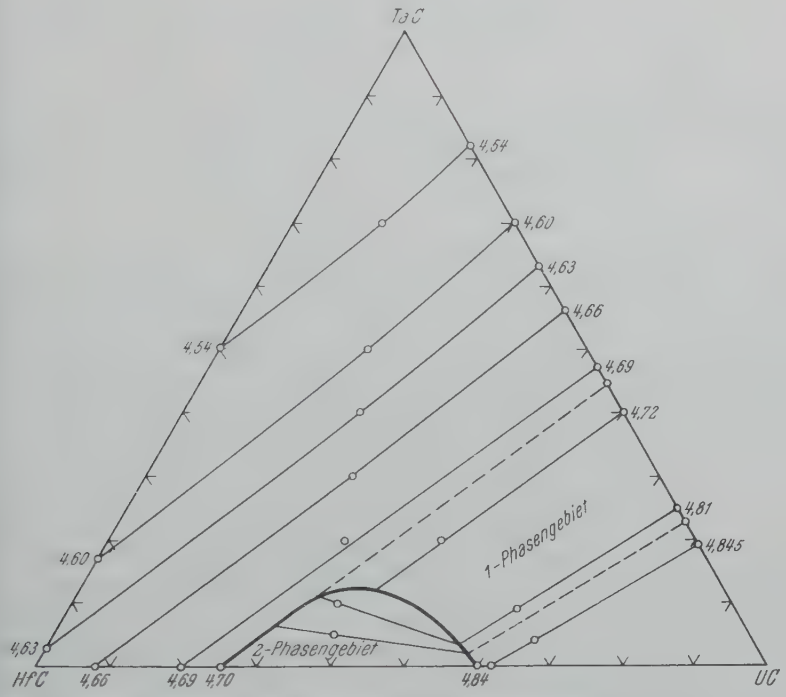


Abb. 7. HfC—UC—TaC: Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

gerichtet sind, mit anderen Worten: Selbst bei gleichen Teilen der drei Komponenten ist ein stark HfC-reicher Mischkristall mit einem HfC-armen (Ti, Hf, V) C im Gleichgewicht. Man kann daraus unmittelbar schließen, daß der kritische Punkt der Mischungslücke bei entsprechend tiefer Temperatur an den Zweistoff TiC—HfC wandert, wie Abb. 2 zeigt. Tatsächlich sind im allgemeinen die Gleichgewichtseinstellungen in diesem Gebiet (rund 50 Mol%) schwer zu erreichen, was auf eine mögliche Mischungslücke im Paar TiC—HfC bei genügend tiefen Temperaturen hinweist.

Unter Verwendung von obigem Ansatz erhält man für die Richtungsänderung der Konode, $z \parallel 1$ vorausgesetzt, den Ausdruck

$$z_1/z_2 = (x_1/x_2)^{\frac{c-b}{a}}$$

also z. B. den Verteilungskoeffizienten[13] für das Mittlerkarbid. Wegen der vollkommenen Mischbarkeit des Mittlerkarbides mit den beiden an-

[13] Vgl. etwa *J. L. Meijering*, NPL Symposium No. 9, Physical Chem of Metallic Solut. and Intermetallic Compounds. Vol. II, **1959**.

deren werden die Wechselwirkungsglieder b und c klein im Vergleich zu a sein. Man sieht, daß der Drehungssinn der Konode von der Differenz $c - b$ abhängt.

Prüft man den obigen Ansatz auf seine numerische Brauchbarkeit im vorliegenden Fall, so ist die Übereinstimmung genügend. Zweckmäßig geht man vom Gleichungstripel für die Konoden aus:
$\ln x_1/x_2 - \ln y_1/y_2 + a/RT\ (y_1 - y_2 + x_2 - x_1) + (b/RT - c/RT)(z_1 - z_2) = 0$, usw.

Wie nach der Art des Ansatzes zu erwarten, werden im allgemeinen die so erhaltenen a_{ij} wieder Funktionen der Zusammensetzung sein, so daß eine weitere Anpassung an die tatsächlichen Verhältnisse nur durch die Veränderlichkeit der Wechselwirkungskonstanten gewährleistet wird.

Durch einen Grenzübergang findet man aus obigem Gleichungstripel sofort die Neigung der Tangente an die Binodalkurve im kritischen Punkt, soferne dieser 2. Ordnung ist, zu:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{Kr.P.} = \frac{a + b - c}{a - b + c}.$$

welcher Ausdruck für eine erste Überprüfung geeignet sein kann.

Für $a > c > b$ weist diese Tangente bevorzugt nach der Komponente B. Im Einklang damit steht, daß sich bei beiden Systemen: TiC—ZrC—VC und TiC—HfC—VC die Konodenrichtung sehr stark ändert, gewissermaßen um ZrC bzw. HfC gedreht ist. Demnach ist tatsächlich die Affinität von TiC zu den Karbiden seiner Homologen merklich geringer als jene zu den Karbiden der Nachbargruppe 5 a. Völlig analog ist die Verteilung der Mittlerkarbide NbC und TaC, welche sich in dem Karbid TiC (benachbarte Gruppennummer) stärker anreichern als im Karbid gleicher Gruppennummer (VC). In Übereinstimmung mit seiner Stellung im Periodensystem ist beim Monokarbid des Urans die Affinität zu den hier vorkommenden Karbiden ganz allgemein geringer als jene der Karbide von Übergangsmetallen untereinander.

Für die quantitative Durchrechnung wurde von der Mischungslücke des Systems: HfC—VC ausgegangen, welche bei der gewählten Temperatur symmetrisch ist. Man gewinnt daraus a nach der Beziehung:

$$\ln \frac{x}{1-x} = -\frac{a}{RT}(1 - 2x).$$

Die Werte b und c wurden aus der Lage des kritischen Punktes sowie jener der Tangente $n_K = \frac{dy}{dx}$ an die Binodal- bzw. Spinodalkurve in P_K (siehe Abb. 2 b) ermittelt, denn es gilt:

$$\frac{1}{x^2} + \frac{n_K^3}{y^2} = \frac{(n_K + 1)^3}{z^2}.$$

und ferner:

$$n_K = -\frac{\partial^2 G/\partial x^2}{\partial^2 G/\partial x\,\partial y} = -\frac{-2b + \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{z}\right) RT}{a - b - c + \frac{RT}{z}}$$

bzw.

$$= -\frac{\partial^2 G/\partial x\,\partial y}{\partial G^2/\partial y^2} = -\frac{a - b - c + \frac{RT}{z}}{-2c + \left(\frac{1}{y} + \frac{1}{z}\right) RT}$$

Die damit durchgeführte Berechnung der Binodalkurve zeigt eine bemerkenswerte Konsistenz mit dem jeweiligen Gesamtverlauf, siehe Abb. 2b und 3b. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Konoden ist leidlich. Dazu darf bemerkt werden, daß einerseits die Lage der Konoden nicht übermäßig genau sein kann und andrerseits die Leistungsfähigkeit des Ansatzes begrenzt ist. Wohl lassen sich die Gitterparameter mit genügender Präzision angeben, doch ist eine völlige Gleichgewichtseinstellung, insbesondere bei sich ändernder Löslichkeit mit der Temperatur, nicht immer gesichert.

Im Falle der UC-haltigen Systeme ist eine Berechnung von vorneherein erschwert, weil die Mischungslücke eine unsymmetrische Lage aufweist. Allerdings treten vornehmlich bei der Lösung von UC in HfC erhebliche Widerstände gegenüber der Gleichgewichtseinstellung auf[4]. Für eine Abschätzung kann man jedoch von einer symmetrischen Mischungslücke im Pseudozweistoff ausgehen.

Auf diese Weise ergeben sich die in Tab. 3 angeführten Mischungswärmen $\Delta H = \Delta G^{exc.}$.

Tabelle 3. Berechnete integrale Mischungswärme ΔH in kcal/Mol für pseudobinäre Karbidsysteme (50 Mol%).

HfC—VC	+ 4,3	Mischungslücke bei 2050° C
HfC—UC	+ 2,4	
HfC—TiC	+ 1,7	lückenlos mischbar bei 2050° C
HfC—ZrC	0,0	
HfC—NbC	— 0,3	
HfC—TaC	— 0,3	
TiC—VC	— 3,3	
NbC—VC	+ 0,6	
ZrC—UC	+ 1,5	
NbC—UC	+ 1,7	

Die Größe der Mischungswärmen ist durchaus plausibel und spiegelt oben angegebene Regel wider.

Diese Untersuchung kam mit teilweiser Unterstützung durch das U. S. Government, Contract No DA-91-591-EUC-1009 zustande.

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 1. Mitt.

Von

J. Swoboda, J. Derkosch und **F. Wessely**

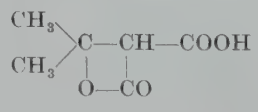
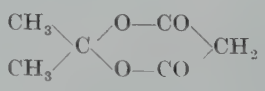
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

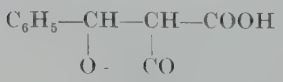
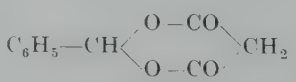
Mit 3 Abbildungen

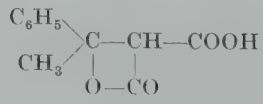
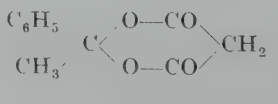
(Eingegangen am 23. Dezember 1959)

Bei einem cyclischen Acylal, dem Isopropylidenmalonat (*Meldrum*-Säure), wurde die Frage der CH-Acidität durch Austauschversuche mit Deuterium und IR-spektroskopische Messungen geklärt. Weiters wurde die Struktur zweier anderer cyclischer Acylale bewiesen, sowie einige eigentümliche Reaktionen dieser Körperklasse aufgefunden und untersucht.

Vor längerer Zeit[1] hat der eine von uns (*F. W.*) in anderem Zusammenhang die katalytische Hydrierung von zwei Verbindungen A und B untersucht, für die damals auf Grund der vorliegenden Literaturangaben die Formeln von β-Lacton-carbonsäuren I bzw. II angenommen wurden.

A  I  Ia

B  II  IIa

C  III  IIIa

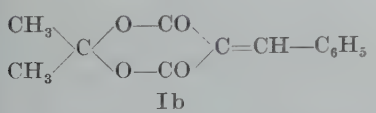
[1] *F. Wessely, A. Münster* und *Sh. Wang*, Mh. Chem. **71**, 27 (1938).

Zwischen den beiden Verbindungen zeigte sich ein Unterschied: Mit katalytisch erregtem Wasserstoff behandelt, blieb A unverändert; B lieferte bei milden Bedingungen unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff 1 Mol Toluol und 1 Mol Malonsäure. Dieses Verhalten war mit der angenommenen Konstitution von β-Lacton-carbonsäuren nicht leicht in Einklang zu bringen, so daß schon damals Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Konstitutionen wach wurden.

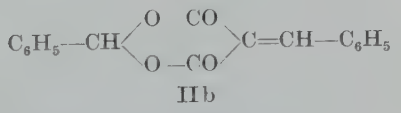
Seither ist die Chemie der β-Lactone weiter ausgebaut worden[2] und für die Verbindung A nachgewiesen worden, daß ihr eine andere Konstitution Ia zukomme[3].

Damit gewann auch eine analoge Struktur IIa für die Verbindung B an Wahrscheinlichkeit. Die von uns[1] beobachtete leicht eintretende Hydrogenolyse zu Toluol und Malonsäure wird durch die Struktur IIa wesentlich leichter erklärt. Trotzdem haben wir selbst mit der Verbindung B weitere Versuche angestellt, um ihre Konstitution zu sichern. Alle weiteren Erörterungen vorwegnehmend, ist auch für die Verbindung B die Konstitution IIa eines cyclischen Aldehydacylals bewiesen worden. Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir aber eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die von Interesse sind und ihre Mitteilung rechtfertigen, besonders deswegen, weil manche von ihnen nicht ohne weiteres aus der Formel IIa abzuleiten sind.

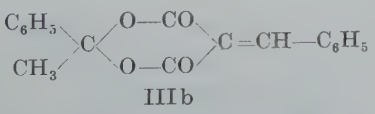
Der entscheidende Versuch, der die Konstitution IIa für die Verbindung B beweist, besteht in deren Kondensation mit Benzaldehyd. Es entsteht eine Verbindung der Formel $C_{17}H_{12}O_4$ (IIb), die bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff Benzylmalonsäure liefert. Diese Reaktion ist nur mit der Konstitution IIb im Einklang. Damit ergibt sich die Konstitution IIa für B. Analoge Verbindungen Ib und IIIb wurden auch aus A und C erhalten, allerdings erst nach längeren Versuchen, da zunächst bei der Umsetzung von A mit Benzaldehyd eine Verbindung $C_{19}H_{20}O_8$ (Ic) erhalten wurde, die sich also aus 2 Mol Diacylal und 1 Mol Benzaldehyd unter Abspaltung von 1 Mol Wasser ableiten läßt. Gleichartige Verbindungen IIc und IIIc konnten auch aus IIa und IIIa durch Umsetzung mit IIb bzw. IIIb erhalten werden.



Ib



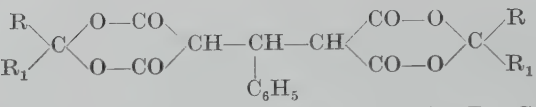
IIb



IIIb

[2] Z. B. β-Lactones von *H. E. Zaugg*, Org. React. VIII, 305.

[3] *D. Davidson* und *S. A. Bernhard*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3426 (1948).



Ic: $R = R_1 = CH_3$ IIc: $R = C_6H_5$, $R_1 = H$ IIIc: $R = C_6H_5$, $R_1 = CH_3$

Die Konstitution dieser Verbindungen Ic, IIc und IIIc im Sinne der angeschriebenen Formeln wurde durch ihre Umsetzung mit methanolischer Schwefelsäure bewiesen, wobei der bekannte Benzylidendimalonsäure-tetramethylester erhalten wurde. Ihre Bildung verdanken sie einer *Michael*-Reaktion: an 1 Mol der Verbindung Ib, IIb oder IIIb addiert sich 1 Mol des betreffenden Acylals. So werden die Verbindungen auch am besten dargestellt.

Durch die angeführten Versuche sind also auch für die Verbindungen B und C die cyclischen Acylalformeln IIa und IIIa bewiesen und die Ergebnisse der amerikanischen Forscher auch hinsichtlich dieser beiden Verbindungen bestätigt und erweitert worden.

Was die von uns beobachtete hydrogenolytische Spaltung der Verbindungen IIa und IIIa in Malonsäure und Toluol bzw. Äthylbenzol betrifft, so ist sie im Zusammenhang mit den analogen Reaktionen der O- und N-Benzylverbindungen nicht unerwartet. Die Verbindung Ia erwies sich, wie ja schon früher festgestellt worden war, als unspaltbar.

Auch das Benzaldiacetat, $C_6H_5 \cdot CH(OCOCH_3)_2$, nimmt unter analogen Bedingungen 2 Mol Wasserstoff auf und liefert Toluol. Ohne eine Deutung geben zu wollen, sondern nur als experimentelle Feststellung, sei mitgeteilt, daß die Verbindung IIIc katalytisch schwer hydrierbar ist. Es wurden ca. 5 Mol Wasserstoff aufgenommen und als Reaktionsprodukte Benzylmalonsäure und Äthylbenzol gefunden. Diese Reaktion wird noch näher untersucht.

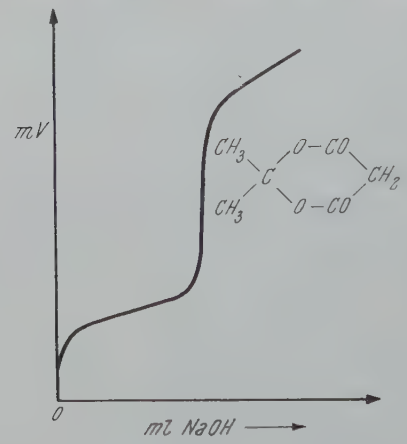
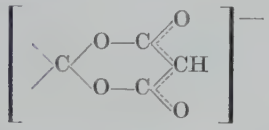


Abb. 1

Eine der Hauptstützen für die Formulierung der Verbindungen A und B als β-Lacton-carbonsäuren im Sinne der Formeln I und II war sicherlich die Tatsache, daß sich diese Verbindungen mit Phenolphthalein als Indikator glatt als einprotonige Säuren titrieren lassen. Aus den Titrationslösungen lassen sich, wie wir gefunden haben, durch Ansäuern die Acylale zum größten Teil unverändert wiedergewinnen, nur ein kleiner Teil zerfällt in Malonsäure und die entsprechende Oxoverbindung. Aus der für 25° geltenden Kurve (Abb. 2) zeigt sich, daß auch nach 25 Stdn.

kein über 1 Äquiv. gehender Alkaliverbrauch festzustellen ist. Die cyclischen Acylale sind also bei Raumtemp. gegen OH^- sehr stabil. Die nicht quantitative Regenerierung von IIa und IIIa nach der Äquiv. Gew.-Bestimmung dürfte also durch eine H^+-katalysierte Spaltung bedingt sein. Auf die leichte Spaltbarkeit von Ia durch HBr hat schon *Meldrum*[4] hingewiesen. Als Beispiel für manche andere sei in Abb. 1 die Titrationskurve von Ia wiedergegeben, die ein Äquivalentgewicht von 138 (ber. 144) ergab.

Die gegen acyclische Diester der Malonsäure relativ sehr kleinen pK-Werte lassen sich, einer wohl zuerst von *Schwarzenbach*[5] an anderen Verbindungstypen, z. B. Dimedon, angestellten Überlegung folgend, deuten: Die monovalenten Anionen der Enole der cyclischen sechsgliedrigen Acylale vom Typ der Verbindungen Ia, IIa und IIIa sind mesomeriefähig und damit energiearm:



Die wesentlich höhere Acidität der cyclischen Acylale gegenüber der der acyclischen Malonsäureester hat wohl ihre Ursache in dem Unterschied im räumlichen Bau, der in beiden Fällen zwischen der Neutralsäure und der korrespondierenden Base, dem monovalenten Anion, besteht. Beim cyclischen Acylal ist beim Übergang in das mesomeriestabilisierte, energiearme Anion eine wesentlich geringere Änderung der Raumform nötig, als beim acyclischen Diester der Malonsäure. In ersterem Fall ist schon die Neutralsäure eine starre, fast ebene Partikel. Beim Übergang in das monovalente Anion ist keine wesentliche Änderung des räumlichen Baues nötig, um die Voraussetzung für den maximalen Gewinn an Delokalisationsenergie zu schaffen.

Anders bei den acyclischen Estern. In diesem Fall wird bei der Bildung des monovalenten Anions wegen der starken Einschränkung der freien Drehbarkeit durch die Bildung der Enolatform das Anion wesentlich starrer werden. Bei der Bildung des Anions des acyclischen Malonsäureesters ist der entropische Faktor negativer anzunehmen, als im Fall des Übergangs des schon starren, ebenen cyclischen Acylals in das cyclische monovalente Anion.

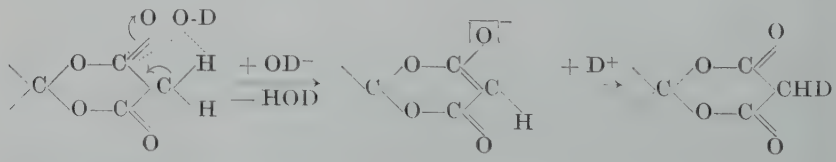
Für die Frage, ob die cyclischen Acylale, die mit *Zerewitinoff*schem Reagens 1 Mol CH_4 entwickeln, eine wahre C-H-Acidität zeigen, waren neben IR-spektroskopischen Messungen unsere Austauschversuche mit D_2O von Wichtigkeit.

[4] *A. N. Meldrum*, J. Chem. Soc. [London] **93**, 598 (1908).
[5] *G. Schwarzenbach* und *E. Felder*, Helv. Chim. Acta. **27**, 1701 (1944).

Wird Ia in Methylenchlorid gelöst und mit D_2O geschüttelt, so tritt kein Deuterium in die Verbindung ein. Löst man jedoch die Verbindung Ia in D_2O und bringt mit NaOD das pH auf ca. 11 bis 12, so erhält man nach einigen Minuten Stehens und Ansäuern mit DCl eine Verbindung Ia-D, deren IR-Spektrum von dem der Verbindung Ia stark verschieden ist. Man erhält wieder die ursprüngliche Verbindung Ia — wie durch das IR-Spektrum bewiesen wird —, wenn man das mit D_2O behandelte Produkt Ia-D mit NaOH in H_2O behandelt und mit HCl ansäuert.

Im IR-Spektrum von Ia-D sind gegenüber jenem von Ia praktisch nur die Banden der —O—CO-Gruppierung unverschoben geblieben. Besonders auffällig ist das Auftreten einer Bande bei 2170 cm^{-1}, die von einer C-D-Valenzschwingung herrühren kann. Unter der Annahme, daß es sich bei dieser Schwingung um einen harmonischen Oszillator handelt, errechnet sich die korrespondierende C-H-Frequenz zu 2960; die undeuterierte Verbindung zeigt zwei Banden bei 2920 und 3000 cm^{-1}. Die Umkehr des Intensitätsverhältnisses der beiden C-H-Banden in der deuterierten gegenüber der ursprünglichen Verbindung ($I_{3000}:I_{2920}$ beträgt bei der H-Verbindung 0,7 und bei der deuterierten Verbindung 1,5) macht es wahrscheinlich, daß die betroffene C-H-Frequenz jene bei 2920 ist. Die teilweise beachtliche Verschiebung der übrigen Banden von Ia bei Deuterierung ist verständlich, werden doch zweifellos alle Gerüstschwingungen vom Deuterium stark betroffen.

Die Tatsache, daß die Verbindung Ia erst in alkalischer Lösung den Austausch zeigt, beweist, daß die cyclischen Acylale keine wahre C-H-Acidität zeigen. Es ist ein OH^--Ion nötig, damit sich eine austauschfähige Struktur bildet. Vielleicht kann man den Vorgang folgendermaßen darstellen:



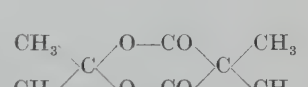
Damit in Übereinstimmung steht der Befund, daß die Verbindungen Ia, IIa und IIIa weder in festem Zustand noch in Lösung im IR-Spektrum Anzeichen einer Enolisierung zeigen. Für den Fall einer Enolisierung wären starke C=O-Banden unterhalb 1700 cm^{-1} zu erwarten, die nicht beobachtet werden. Vielmehr zeigen die genannten Verbindungen im Gebiet zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} mindestens zwei Banden, die meist gut getrennt sind. Sie sind in Lösung (CCl_4) verschoben, wobei sowohl Ausmaß wie Richtung der Verschiebung von Fall zu Fall wechseln. Charakteristisch ist für diese Banden, daß sowohl im festen Zustand als auch

in Lösung die niederfrequente Bande immer die intensivere ist. In den Verbindungen Ib und IIb treten ebenfalls diese beiden starken Banden auf, sie sind erwartungsgemäß durch die benachbarte C=C-Bindung nach kleineren Frequenzen verschoben. Es handelt sich demnach bei allen Verbindungen zweifelsfrei um die ω-C=O-Frequenz der Gruppierung —O—CO—. Die Aufspaltung rührt möglicherweise von einem symmetrischen und unsymmetrischen Zweig der Schwingung her. In den Verbindungen IIa und IIb wird gegenüber den Verbindungen Ia bzw. Ib durch die Phenylgruppe am C-Atom 2 ein Elektronenzug ausgeübt, der den Doppelbindungscharakter der C=O-Bindung erhöht und daher deren Frequenz erhöht.

Durch das IR-Spektrum wird auch unabhängig von den chemischen Versuchen eine β-Lactonstruktur ausgeschlossen. Denn β-Lactone würden eine Bande mit einer Frequenz um 1820 cm^{-1} erwarten lassen, die aber völlig fehlt. Auch für die simultan damit zu erwartende Carboxylgruppe sind im IR-Spektrum keine Anhaltspunkte zu finden.

ω-C=O:

	fest	Lösung
Ia:	1789, 1745	1794, 1770
IIa:	1800, (1785), 1760, (1727)	1800, 1783
IV:	1775, 1740	1785, 1746
Ib:	1752, 1720	1761, 1735
IIb:	1774, 1739	— —



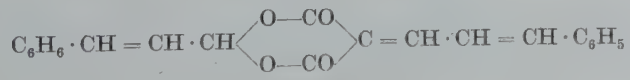
IV

Wir können also auch durch unsere Versuche die Befunde von *B. Eistert* und *F. Geiss*[6], die kürzlich zu unserer Kenntnis kamen, bestätigen und bezüglich der Bedeutung enolischer Strukturen erweitern. Die genannten Autoren haben nämlich ebenfalls an der Verbindung Ia und anderen cyclischen Acylalen durch IR- und UV-spektroskopische Messungen auch das Fehlen von Enolstrukturen im festen Zustand festgestellt.

Schließlich möchten wir noch auf einen experimentellen Befund hinweisen. Die Verbindungen Ib, IIb und IIIb lassen sich in wäßrig-organischer Lösung als einprotonige Säuren titrieren und beim Ansäuern zum weitaus größten Teil unverändert regenerieren[7]. Zur Erklärung kommen hier Enolatstrukturen nicht in Frage. Versuche, die genannte Erscheinung zu erklären, sind im Gange.

[6] *B. Eistert* und *F. Geiss*, Tetrahedron **7**, 1 (1959).

[7] *N. S. Vulfson*, J. Gen. Chem. [USSR] **20**, 595 (1950), Chem. Abstr. **45**, 557 (1951) beschreibt ein analoges Verhalten bei der Verbindung



Schon *Meldrum*[4] hat bei der Alkalibehandlung von A Spaltung in Aceton und Malonsäure beobachtet. Die Bedingungen dafür sind aber nicht milde. Von uns wurde der zeitliche Verlauf des Alkaliverbrauches der Verbindungen Ia und IIa festgestellt und mit dem des Benzaldiacetates verglichen. Abb. 2 zeigt die Verhältnisse bei 25°. Abb. 3 jene

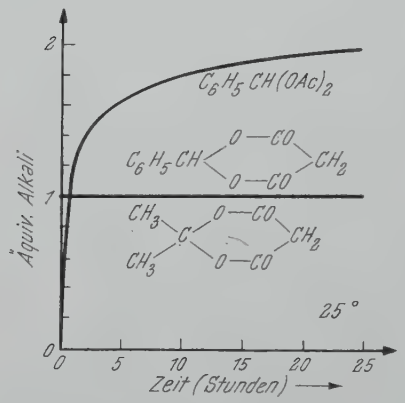


Abb. 2

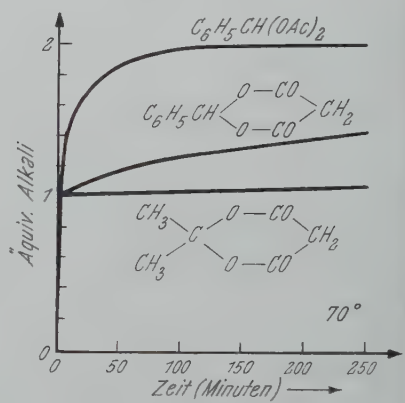


Abb. 3

bei 70° C. Aus ihnen geht die wesentlich größere Stabilität der cyclischen Acylale Ia und IIa gegen OH^--Ionen hervor, die einer Erklärung bedarf. Auch diese findet sich in der Mesomerie des cyclischen Anions. Bei der alkalischen Verseifung ist die Bindung eines OH^--Ions an das Carbonyl-C-Atom Voraussetzung für den Eintritt der Reaktion; oder mit anderen Worten, die Carbonyl-C-Atome müssen genügend elektrophil sein. Durch die geschilderte leichter eintretende Mesomerie der cyclischen Acylale wird aber die Elektronendichte an den Carbonyl-C-Atomen vergrößert. Bei den untersuchten acyclischen Acylalen, z. B. des Benzaldehyds mit Essigsäure, kann es aber zu keiner Mesomerie der geschilderten Art kommen: die Verseifungsgeschwindigkeit ist größer als die der cyclischen Acylale.

Wir sind aber noch anderen eigentümlichen Reaktionen der Verbindungen Ia, IIa und IIIa begegnet, die leicht zu Fehlschlüssen bezüglich der Konstitution der genannten Verbindungen führen können.

Hier ist zunächst die Reaktion mit Diazomethan zu erwähnen. Löst man die genannten Verbindungen in Methanol und gibt bei Zimmertemperatur eine ätherische Lösung von Diazomethan zu, so tritt stürmische Gasentwicklung ein. Auch dieses Verhalten deutete zunächst auf das Vorliegen einer freien Carboxylgruppe hin. Die genauere Untersuchung der aus IIa erhaltenen Reaktionsprodukte ergab aber eine quantitative Bildung von Benzaldehyd und Malonsäuredimethylester. Im

experimentellen Teil ist die Methode, mit der der Benzaldehyd quantitativ bestimmt wurde, genauer angegeben. Auch aus Ia und IIIa entsteht Malonester und die entsprechende Oxoverbindung, die wir allerdings nur im Falle von IIIa als Acetophenon nachgewiesen haben. Das bei der Spaltung von Ia zu erwartende Aceton wurde nicht gesucht. Wir haben diese eigentümliche Reaktion bei der Verbindung IIa etwas näher untersucht. Es ist zunächst keine allgemeine Reaktion von Acylalen. Benzaldehyd-diacetat reagiert nicht mit Diazomethan. Man kann wohl vermuten, daß die Reaktion auf cyclische Acylale beschränkt ist. Weiters haben wir festgestellt, daß sie nicht eintritt, wenn man absolut ätherische Lösungen von Diazomethan verwendet. Es scheint also eine hydrolytische oder alkoholytische Reaktion Vorbedingung für die Umsetzung mit Diazomethan zu sein. Wir können aber auf Grund der bisherigen Versuche keinerlei Angaben über einen vermutlichen Reaktionsverlauf machen.

Auch eine andere Reaktion ist von Interesse, nämlich die durch Erhitzen mit Pyridin zu erreichende Zersetzung der Verbindungen Ia, IIa und IIIa. Mit absolut trockenem Pyridin bei 75° (1 ml auf 0,3 g IIa) tritt stürmische Gasentwicklung ein und man findet eine quantitative CO_2-Abspaltung sowohl bei IIa wie auch bei IIIa. Ia reagiert mit Pyridin wesentlich langsamer unter CO_2-Abspaltung. Als Rückstand der Decarboxylierung blieb — es wurde das Reaktionsprodukt aus IIa näher untersucht — nach dem Abdampfen des Pyridins ein zähes rotes Harz zurück, das mit 10proz. methanol. Schwefelsäure oder mit ätherisch-methanol. Diazomethan 60% (berechnet auf 2 Mol Ausgangsmaterial) des β-Phenyl-glutarsäuredimethylesters lieferte. Außerdem ist in dem Reaktionsprodukt noch Benzaldehyd enthalten. Für diese eigentümliche Reaktion wollen wir noch keinen Versuch einer mechanistischen Erklärung geben.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Apparat nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen. Zur Gas-Chromatographie verwendeten wir den VPC-Apparat, Modell Mark II, der Fa. Griffin & George, London.

Die *Verbindungen* Ia, IIa *und* IIIa wurden nach den Angaben der Literatur[4, 8, 9] dargestellt.

Bestimmungen des akt. H (in Anisol bei 20°)

Ia: $C_6H_8O_4$. Ber. 0,70% (für 1 akt H). Gef 0,63%.
IIa: $C_{10}H_8O_4$. Ber. 0,52% (für 1 akt H). Gef 0,45%.

[8] *A. Michael* und *N. Weiner*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 680 (1936).
[9] *N. S. Vulfson*, J. Gen. Chem. [USSR] **20**, 435 (1950); Chem. Abstr. **45**, 556, (1951).

Äquivalentgewichts-Bestimmungen.

Potentiometrische Titration von Ia (Abb. 1): Die Probe wurde in 10 ml säurefreiem Dioxan gelöst und 2 ml dest. Wasser zugegeben. Die Titration erfolgte mit 1 n NaOH, die Titrationskurve wurde mit einem Titrigraphen, Modell SBR 2, der Fa. Radiometer, Kopenhagen, aufgenommen.

Titration und Rückgewinnung von IIa: Zur Äquiv.-Gew.-Bestimmung wurde die Probe in Äthanol gelöst und bei Raumtemp. mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Äquiv.-Gew. ber. 192 (für 1 Äquiv. Alkali), gef. 196.

Beim Rückgewinnungsversuch lösten wir 2,29 g II a in Äthanol und titrierten mit 1 n NaOH gegen Phenolphthalein. Zur austitrierten Lösung gaben wir 1 n H_2SO_4 in geringem Überschuß zu und saugten das ausgefallene II a (Zers. 135—142°) nach 1 Stde. Stehen ab. Das Filtrat wurde im Vak. eingeengt und von weiterem ausgefallenem II a (Zers. 132—140°) abgesaugt. Insgesamt wurden 1,58 g II a rückgewonnen. Das Filtrat der zweiten Fällung roch nach Benzaldehyd.

Titration und Rückgewinnung von III a: Die Probe lösten wir in Äthanol und titrierten mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein. Äquiv.-Gew. ber. 206 (für 1 Äquiv. Alkali), gef. 203. Der Titrationslösung setzten wir einen geringen Überschuß an 0,1 n HCl zu, engten im Vak. ein und konnten dann 95 mg (von 153 mg) III a mit Schmp. 86—89° zurück erhalten.

Zeitlicher Verlauf des Alkaliverbrauchs (Abb. 2 und 3): Es wurden jeweils 2 mMol der einzelnen Substanzen mit einer gemessenen Menge 0,1 n 90proz. äthanol. KOH (ca. 5 mÄquiv.) versetzt und der Alkaliverbrauch durch Titration von jeweils herauspipettierten aliquoten Teilen mit 0,1 n HCl gegen Phenolphthalein bestimmt.

Kondensation von Ia, IIa und IIIa mit Benzaldehyd

Darstellung von I b:

1,44 g I a wurden mit 1,1 g Benzaldehyd und 3 Tropfen Eisessig 4 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Dann gaben wir 15 ml Petroläther zu und ließen über Nacht im Kühlschrank stehen.

Es setzte sich ein von langen weißen Spießen durchsetztes Öl ab. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit etwas eiskaltem Äther gewaschen. Wir erhielten 1,2 g (52% d. Th.) I b mit Schmp. 78—83°. Nach Umlösen aus Tetrahydrofuran-Petroläther oder Aceton-Wasser zeigt die Verbindung den Schmp. 85°.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67,2, H 5,2. Gef. C 66,9, H 5,1.

Zur *Äquiv.-Gew.-Bestimmung* wurde die Substanz in säurefreiem Dioxan gelöst und mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein bei Raumtemp. titriert. Äquiv.-Gew. ber. 232 (für 1 Äquiv. Alkali), gef. 231.

Rückgewinnungsversuch: 122 mg I b wurden in möglichst wenig Aceton gelöst und mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert, dann die äquiv. Menge 0,1 HCl zugegeben und der ausgefallene Niederschlag nach 30 Min. Stehen im Kühlschrank abgesaugt. 93 mg I b, Schmp. 81—84° (Misch-Schmp. mit Ausgangsmaterial: keine Depression).

Darstellung von II b:

1,92 g II a und 1,1 g Benzaldehyd wurden in 2,5 ml absol. Pyridin über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Dann dampften wir das Pyridin im Vak. ab, verrieben den Rückstand mit Äther und saugten ab. Wir erhielten 1,8 g (64% d. Th.) II b mit Schmp. 141—145°. Nach Umlösen aus Tetrahydrofuran-Äther oder Methanol Schmp. 145—146°.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72,8, H 4,3, Molgew. 280.
Gef. C 72,8, H 4,3, Molgew. 265 (Rast).

Zur *Äquiv.-Gew.-Bestimmung* wurde die Substanz in Dioxan gelöst und bei Raumtemp. mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Äquiv.-Gew. ber. 280 (für 1 Äquiv. Alkali), gef. 277. Durch Versetzen der Titrationslösung mit einem geringen Überschuß an 0,1 HCl konnten wir von 322 mg II b 302 mg mit Schmp. 138—141° durch Absaugen erhalten. Nach Umlösen aus Tetrahydrofuran-Äther 210 mg, Schmp. 143—144° (Misch-Schmp. mit Ausgangsmaterial: keine Depression).

Darstellung von III b:

Mit der zur Gewinnung von II b verwendeten Methode erhielten wir aus 4,12 g III a und 2,2 g Benzaldehyd 4,1 g (70% d. Th.) III b mit Schmp. 113—117°. Nach Umlösen aus Tetrahydrofuran-Äther Schmp. 119—120°.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73,5, H 4,8, Molgew. 294.
Gef. C 73,0, H 4,8, Molgew. 286 (Rast).
akt. H (in Anisol bei 20°) 0,0%.

Zur *Äquiv.-Gew.-Bestimmung* wurde die Substanz in Aceton gelöst und bei Raumtemp. mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Äquiv.-Gew. ber. 294 (für 1 Äquiv. Alkali), gef. 290. Nach Zusatz der äquivalenten Menge 0,1 n HCl konnten wir 546 mg (eingesetzt 587 mg) III b mit Schmp. 112—116° absaugen.

Nach Umlösen aus Tetrahydrofuran-Äther 283 mg, Schmp. 118—119°. (Misch-Schmp. mit Ausgangsmaterial: keine Depression).

Hydrierung von II b:

1 g II b wurde in Dioxan mit Pd-Mohr als Katalysator bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. H_2-Aufnahme 271 ml (ber. für 3 Mol H_2: 256 ml), Dauer der Hydrierung 18 Stdn. Der Katalysator wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, das Filtrat mit Äther versetzt und zweimal mit 1 n NaOH durchgeschüttelt.

Die wäßrige Phase wurde mit verd. H_2SO_4 angesäuert, mit Äther mehrere Male ausgeschüttelt, die äther. Phase mit NaCl getrocknet und, zuletzt im Vak., eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Benzol. Durch Absaugen erhielten wir 0,56 g Benzylmalonsäure mit Schmp. 108—114°.

Nach Umlösen aus Benzol 0,45 g, Schmp. 115—118° (Misch-Schmp. mit Vergleichsprobe: keine Depression).

Darstellung von I c:

1,44 g I a wurden in Methanol gelöst und 1,1 g Benzaldehyd zugegeben. Nach ca. 1 Stde. begannen sich Kristalle auszuscheiden. Das Reaktionsgemisch ließen wir über Nacht stehen und konnten dann 1,6 g (85% d. Th.) I c, Schmp. 164° (Zers.) absaugen.

$C_{19}H_{20}O_8$. Ber. C 60,6, H 5,4. Gef. C 60,7, H 5,5.

Zur *Äquiv.-Gew.-Bestimmung* wurde eine Probe durch längeres Erwärmen in Äthanol gelöst und dann bei Raumtemp. mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Äquiv.-Gew. ber. 188 (für 2 Äquiv. Alkali), gef. 189.

Michael-Reaktion. Darstellung und Reaktionen der Verbindungen I c, II c und III c

Reaktion von I a mit I b → I c:

46 mg I b und 29 mg I a wurden getrennt bei Raumtemp. in der jeweils gerade notwendigen Menge Methanol gelöst und die Lösungen vereinigt. Nach einigen Min. begannen weiße Kristalle auszufallen. Nach Stehen über Nacht saugten wir ab und erhielten 71 mg (95% d. Th.) I c, Schmp. 164° (Zers.).

Reaktion von II a mit II b → II c:

0,38 g II a und 0,56 g II b wurden in der gerade notwendigen Menge Tetrahydrofuran gelöst und 1 Tropfen absol. Pyridin zugesetzt. Die Lösung färbte sich gelb, es trat aber auch nach längerem Stehen (zuletzt im Kühlschrank) kein Niederschlag auf. Wir setzten dann Petroläther in kleinen Portionen zu. Zuerst fiel ein gelbes Öl aus, von dem abdekantiert wurde, und schließlich 50 mg eines weißen, amorphen Pulvers (II c), Schmp. 78° (Zers.). Der Zersetzungspunkt blieb beim Umlösen aus Äther-Petroläther unverändert.

$C_{27}H_{20}O_8$. Ber. C 68,6, H 4,3. Gef. C 69,1, H 4,6.

Reaktion von III a mit III b → III c:

0,41 g III a und 0,59 g III b wurden in 2 ml Tetrahydrofuran gelöst und 1 ml Pyridin zugegeben. Die Lösung färbte sich gelb. Nach ca. 30 Min. begannen weiße Kristalle auszufallen. Wir ließen über Nacht stehen und saugten dann ab. 0,85 g (85% d. Th.) III c mit Schmp. 117—118° (Zers.). Die Substanz wurde durch Digerieren mit Aceton gereinigt. Schmp. 118° (Zers.).

$C_{29}H_{24}O_8$. Ber. C 69,6, H 4,8. Gef. C 70,0, H 4,8.

Zur *Äquiv.-Gew.-Bestimmung* wurde die Substanz durch längeres Erwärmen in Dioxan gelöst und dann bei Raumtemp. mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Äquiv.-Gew. ber. 250 (für 2 Äquiv. Alkali), gef. 248.

Abbau von I c

1. *Zu Benzyliden-dimalonsäuretetramethylester:* 5 g I c kochten wir mit 25 ml absol. Methanol und 3 ml konz. H_2SO_4 5 Stdn. unter Rückfluß. Das anfangs suspendierte I c löste sich langsam zu einer gelbbraunen Lösung. Dann setzten wir Äther zu und schüttelten mit Wasser und gesätt. $NaHCO_3$-Lösung aus. Die äther. Phase wurde mit NaCl getrocknet und eingedampft. Der zuerst ölige Rückstand kristallisierte beim Anreiben. Wir lösten aus Äther-Petroläther um und erhielten 4,1 g (88% d. Th.) Benzylidendimalonsäuretetramethylester mit Schmp. 78 –79°, der beim Misch-Schmp. mit einer nach der Vorschrift von *H. Meerwein*[10] dargestellten Probe keine Depression gab. Für die Verbindung ist dort ein Schmp. von 64—65° angegeben, unser so dargestelltes Präparat zeigte aber ebenfalls den Schmp. 78—79°

0,5 g Benzylidendimalonsäuretetramethylester wurden mit 5 ml HBr (d = 1,38) 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde im Vak. weitgehend eingeengt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Wir erhielten

[10] *H. Meerwein*, Ann. Chem. **360**, 344 (1907).

0,24 g (81% d Th.) β-Phenylglutarsäure mit Schmp. 139–142°. Nach Umlösen aus Benzol 0,15 g, Schmp 141—142°.

2. *Zu β-Phenylglutarsäure:* 2 g I c kochten wir 5 Stdn. mit 20 ml HBr (d = 1,38). Auf der braunen Lösung schwammen oben einige Tropfen zähes Harz, das wir abschöpften. Die Lösung wurde im Vak. weitgehend eingeengt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Wir erhielten 0,6 g (54% d. Th.) β-Phenylglutarsäure mit Schmp. 139—142°.

Abbau von III c

1 g III c wurden mit 10 ml HBr (d = 1.38) 4 Stdn. gekocht. Dann dampften wir die Reaktionslösung im Vak. ein und nahmen den dunkelgefärbten Rückstand in Äther auf. Die äther. Lösung schüttelten wir mit gesätt. $NaHCO_3$-Lösung aus, säuerten dann die wäßrige Phase an, nahmen wieder in Äther auf und trockneten mit NaCl. Nach Abdampfen des Äthers erhielten wir 0,1 g (24% d. Th.) β-Phenylglutarsäure mit Schmp. 138—141°.

Hydrierung von III c

Versuch 1: 1,11 g III c wurden in Äthanol durch längeres Erwärmen gelöst und bei Raumtemp. und Normaldruck mit 250 mg 10proz. Pd—C als Katalysator hydriert. H_2-Aufnahme 325 ml (ber. für 5 Mol H_2: 268 ml); Dauer der Hydrierung 25 Stdn. Der Katalysator wurde dann abfiltriert und die Lösung eingedampft. Der ölige Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde mit 25 ml absol. Methanol und 2 ml konz. H_2SO_4 5 Stdn. gekocht. Dann wurde Äther zugesetzt und mit Wasser sowie gesätt. $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt. Die äther. Phase wurde mit NaCl getrocknet und eingedampft. Bei der Destillation des Rückstandes im Kugelrohr ging bis 120°/10 Torr eine geringe Menge eines farblosen Öls über, die nicht weiter untersucht wurde. Bei 0.3 Torr destillierten dann bis 130° 0,12 g farbloses Öl über, dessen Gas-Chromatogramm nur die dem Benzylmalonsäuredimethylester entsprechende Zacke zeigte. Das daraus nach der Methode von *Th. Curtius*[11] dargestellte Dihydrazid zeigte den Schmp. 159—162° (Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat: keine Depression).

Das beim Eindampfen der Hydrierungslösung erhaltene Destillat wurde mit Äther versetzt und dreimal mit konz. $CaCl_2$-Lösung durchgeschüttelt. Die äther. Phase wurde dann mit NaCl getrocknet und unter Verwendung einer *Widmer*-Kolonne eingedampft, bis nur mehr ca. 0.5 ml Rückstand verblieben. Die Kolonne wurde dann noch mit ca. 1 ml Äther ausgespült und diese Lösung mit dem Rückstand vereinigt. Im Gas-Chromatogramm dieses Gemisches trat die dem Äthylbenzol entsprechende Spitze auf.

Versuch 2: 1,66 g III c wurden wie bei Versuch 1 mit 100 mg Pd-Mohr als Katalysator hydriert. H_2-Verbrauch 450 ml (ber. für 5 Mol H_2 400 ml); Dauer der Hydrierung 32 Stdn. Der durch Eindampfen der Lösung erhaltene ölige Rückstand wurde bei 10 Torr im Kugelrohr destilliert. Bei 100—130° ging ein farbloses, teilweise kristallisierendes Öl über. Bei einem Teil davon wurden die Kristalle durch Abpressen mit gehärtetem Filterpapier vom Öl befreit und zeigten nach Umlösen aus Wasser den Schmp. 47—48° (Misch-Schmp. mit Hydrozimtsäure keine Depression). Ein anderer Teil des Destillats wurde in Alkohol gelöst und mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Äquiv.-Gew. gef. 149 (ber. für Hydrozimtsäure: 150).

[11] *Th. Curtius* und *W. Sieber*, J. prakt. Chem. [2] **94**, 323 (1916).

Hydrierung des Benzaldiacetats

2,1 g Benzaldiacetat wurden in Eisessig mit 10proz. Pd—C als Katalysator hydriert. H_2-Aufnahme 515 ml (ber. für 2 Mol H_2: 485 ml). Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Das Gemisch wurde zentrifugiert, die oben schwimmenden Toluoltröpfchen mit einer Pipette abgehoben und gas-chromatographisch identifiziert.

Umsetzung von I a, II a und III a mit Diazomethan

1. 1 g *I a* wurde in 5 ml Methanol gelöst und überschüssige äther. Diazomethanlösung zugegeben. Nach Beendigung der heftigen Gasentwicklung wurde das überschüssige CH_2N_2 mit einigen Tropfen Eisessig zerstört. Dann setzten wir Wasser zu und trennten die äther. Phase ab, die mit NaCl getrocknet und eingedampft wurde. Der ölige Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Bei 80—90°/10 Torr gingen 0,67 g Malonsäuredimethylester mit $n_D^{19} = 1{,}4155$ (Lit. $n_D^{17} = 1{,}4149$[12]) über.

2. *Versuche mit II a:*

a) in nicht absolutem Medium: *Qualitativer Nachweis der entstandenen Reaktionsprodukte:* II a wurde in etwas Methanol suspendiert und äther. Diazomethanlösung zugesetzt. Es trat heftige Gasentwicklung ein und die Substanz ging rasch in Lösung. Das überschüssige CH_2N_2 dampften wir ab und destillierten den Rückstand im Kugelrohr. Das bei 80—100°/10 Torr übergegangene Öl wurde mit gesätt. $NaHSO_3$-Lösung durchgeschüttelt, die ausgefallene Bisulfitverbindung abgesaugt und dann zersetzt. Wir ätherten aus, dampften die äther. Lösung ein und führten den zurückbleibenden Benzaldehyd in das Semicarbazon über. Schmp. 224° (Zers.), Misch-Schmp. keine Depression. Bei einem anderen Versuch erhitzten wir das wie oben durch Destillation der Reaktionsprodukte erhaltenene Öl mit Anilin im Bombenrohr 4 Stdn. auf 170°. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches schieden sich Kristalle ab, die mit Äther herausgespült und aus Methanol umgelöst wurden. Wir erhielten so Malonsäuredianilid, Schmp. 225—227° (Misch-Schmp.: keine Depression).

Quantitative Bestimmung des Benzaldehyds im Reaktionsgemisch: Nach *Staudinger*[13] dargestelltes gasförmiges Diazomethan leiteten wir in Dioxan ein und setzten mit dieser Lösung eine genau gewogene Menge II a um. Nach Beendigung der N_2-Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch in überschüssige $NaHSO_3$-Lösung bekannten Gehaltes eingegossen und der enthaltene Benzaldehyd nach der Methode von *Siggia*[14] bestimmt. Wir konnten so 0,92, bzw. 0,88 Mol Benzaldehyd pro Mol eingesetztes II a nachweisen. Bei einem Blindversuch mit reinem Benzaldehyd fanden wir 0,93 Mol/Mol eingesetztem Benzaldehyd.

b) in absol. Medium: In einer durch Ausheizen im Vak. sorgfältig getrockneten Apparatur wurde absolute, alkoholfreie äther. Diazomethanlösung zu festem, über P_2O_5 getrocknetem II a destilliert. Es konnte keine Reaktion festgestellt werden. Nach der Zerstörung des Diazomethans mit Essigsäure konnten wir 94% des Ausgangsmaterials regenerieren.

[12] *J. W. Brühl*, J. prakt. Chem. [2] **50**, 141 (1894).
[13] *H. Staudinger* und *O. Kupfer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 501 (1912).
[14] *S. Siggia*, Quant. Org. Analysis, London 1949, S. 10ff.

3. 1 g *III a* wurde mit 5 ml Methanol versetzt und äther. Diazomethanlösung im Überschuß zugegeben. Nach Aufhören der Gasentwicklung zerstörten wir das überschüssige Diazomethan mit Eisessig und setzten Wasser zu, trennten die äther. Phase ab und dampften ein. Der Rückstand roch stark nach Acetophenon und lieferte 0,79 g Acetophenon-semicarbazon mit Schmp. 193—197° (Misch-Schmp. keine Depression).

Einwirkung von Pyridin auf I a, II a und III a

Genau gewogene Mengen der einzelnen Substanzen wurden in einem kleinen Kölbchen mit absol. Pyridin versetzt (ca. 1 ml pro 0,3 g) und auf 75° erwärmt. Bei II a und III a trat nach kurzer Zeit heftige CO_2-Entwicklung auf, die einige Min. andauerte, wobei die Substanz in Lösung ging. Die Lösung nahm eine rötliche Farbe an. Bei I a trat nur langsame Gasentwicklung auf. Das entweichende CO_2 wurde mit N_2 in eine mit einer $Ba(OH)_2$-Lösung bekannten Gehaltes beschickte Vorlage gespült. Nach jeweils 1 Stde. wurden die Versuche beendet und die Menge des erhaltenen CO_2 durch Rücktitration mit HCl gegen Phenolphthalein bestimmt.

Es wurden so erhalten: aus I a 0,54 Mol CO_2/Mol I a,
aus II a 0,98 Mol CO_2/Mol II a,
aus III a 1,01 Mol CO_2/Mol III a.

Untersuchung des Decarboxylierungsrückstandes von II a: Nach Abdampfen des Pyridins (im Vak.) blieb ein rotes, zähes Harz zurück. Aus diesem konnte durch Wasserdampfdestillation Benzaldehyd (nachgewiesen als Semicarbazon, 0,29 Mol/Mol II a) abgetrennt werden.

Der aus 2 g II a erhaltene Decarboxylierungsrückstand wurde mit 20 ml absol. Methanol und 2 ml konz. H_2SO_4 4 Stdn. gekocht. Dann setzten wir Äther zu, schüttelten mit Wasser und gesätt. $NaHCO_3$-Lösung aus, trockneten die äther. Phase mit NaCl und dampften ein. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei 10 Torr destilliert. Bis 120° gingen 0,2 g (18% d. Th.) Benzaldehyd über, bei 120—160° erhielten wir 0,8 g (65% d. Th.) β-Phenylglutarsäuredimethylester, Schmp. 84—85° (aus Petroläther), der durch Misch-Schmp. identifiziert wurde.

Bei einem anderen Versuch wurde der aus 1 g I a erhaltene Rückstand in 10 ml Methanol und mit überschüssiger äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der Diazomethanüberschuß mit Eisessig zerstört, die Lösung mit Wasser und Sodalösung (10%) durchgeschüttelt und die äther. Phase wie vorhin weiter aufgearbeitet. Wir erhielten 0,39 g β-Phenyl-glutarsäureester (64% d. Th.) mit Schmp. 81—84°.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des Analytischen Instituts der Universität Wien ausgeführt.

Zur Kenntnis der elektrochemischen Polymerisationsanregung

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach und **H. Gabler**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 28. Dezember 1959)

Der Polymerisationsstart durch freie Radikale, die bei anodischer oder kathodischer Ionenentladung entstehen, hat ungeachtet gewisser positiver Angaben in der Literatur[1, 2, 3, 4] keine praktische Bedeutung gewonnen, was zumindest zum Teil daran liegt, daß es nicht gelungen ist, auf diesem Wege wirkliche hochmolekulare Produkte zu erhalten. Wir haben seit einiger Zeit Arbeiten auf diesem Gebiete begonnen und möchten hier kurz über ein System berichten, bei dem wir eine über die bisher bekannt gewordenen Effekte hinausgehende Polymerisationsanregung erreichen konnten. Es handelt sich um die Anregung der Polymerisation von Acrylnitril durch die kathodische Entladung von Tetraalkylammoniumionen. Als gut geeignetes Salz erwies sich das Tetraäthylammoniumperchlorat, das auch in wasserfreiem Acrylnitril hinreichend löslich ist. Ein typischer Versuchsansatz bestand z. B. aus einer 0,01 m Lösung von Tetraäthylammoniumperchlorat in wasserfreiem Acrylnitril, die mit 3 bis 110 V Gleichspannung und Stromstärken von einigen mA bei Raumtemperatur elektrolysiert wurde. Unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial tritt, ziemlich unmittelbar nach Beginn des Stromdurchganges, ausgehend von der Kathode eine Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Polyacrylnitril ein, dessen Menge mit

---

[1] *E. Dineen, T. C. Schwan* und *C. L. Wilson*, Trans. Electrochem. Soc. **96**, 226 (1949).

[2] *G. Parravano*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 628 (1951).

[3] *W. Kern* und *H. Quast*, Makromol. Chem. **10**, 202 (1953).

[4] *St. Goldschmidt* und *E. Stöckl*, Chem. Ber. **85**, 630 (1952).

der Dauer der Elektrolyse zunimmt. Es wurden Polymerisate mit Grenzviskositätszahlen (*Staudinger*-Indices) bis zu 22 ml . g^{-1} (in Dimethylformamid) erhalten, was einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa $\overline{P} = 40$ entsprechen dürfte. Unsere bisherigen Versuche sprechen dafür, daß die Polymerisationsanregung durch Äthylradikale erfolgt, die aus dem primär gebildeten und offenbar sehr wenig stabilen Tetraäthylammoniumradikal nach

$$(C_2H_5)_4N \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + (C_2H_5)_3N$$

entstehen. Eine genauere Untersuchung des Reaktionsmechanismus ist gegenwärtig im Gange.

Erratum

In der Abhandlung „Über ungesättigte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation" (von *O. Polansky*, Mh. Chem. **90**, 929 [1959]) soll am Ende der 4. Textzeile stehen: $a = 24 + 4n$ (Reihe B).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Rudy, E., H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und **A. Neckel.** Über Hafniumkarbid enthaltende Karbidsysteme (HfC—TiC—VC, —NbC—VC, —TaC—VC, —UC—ZrC, —UC—NbC und —UC—TaC) 176

Suryanarayana, C. V. Über die Beziehung der Dielektrizitätskonstanten zur Oberflächenspannung und zur Viskosität 139

Organische Chemie und Biochemie

Budzikiewicz, H., W. Metlesics und **F. Wessely.** Untersuchungen über die Dienon-Phenol-Umlagerung o-chinolider Systeme, 5. Mitt.: Versuche an o-Chinondiacetaten 117

Ghymes, Gy., A. Simon und **I. Andor.** Untersuchung der mit Zieglerschen Katalysatoren verlaufenden Polymerisation von Äthylen 1

Hromatka, O., G. Stehlik und **F. Sauter.** Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 12. Mitt.: Reaktionen zur Gewinnung von 10-(γ-Methylpiperazinyl-propyl)-phenthiazin 107

Riemschneider, R. und **E. Becker.** Thermische Spaltung von Diels-Alder-Addukten, 1. Mitt. 148

Riemschneider, R. und **B. E. Grabitz.** Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, 17. Mitt.: Über die Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit ungesättigten Verbindungen 22

Riemschneider, R. und **P. Gross.** Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 6. Mitt.: Über die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit von Glykoläthern 48

Riemschneider, R. und **H. J. Kötzsch.** Zur Chemie der Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, 18. Mitt. (zgl. 5. Mitt. der Reihe „Über Konstitution und Eigenschaften von Äthern"): Hexachlorcyclopentadien und Allylglykoläther 41

Schlögl, K. und **Helmgard Seiler.** Ferrocen-Acyloine; 3. Mitt. über Ferrocenderivate 79

Spiteller, G. Reaktionen von o-Chinolacetaten mit Diazoalkanen, 5. Mitt.: Zur Stereochemie der Anlagerungsprodukte von Diazomethan an o-Chinolacetate 155

Spiteller, G., G. Schmidt, H. Budzikiewicz und **F. Wessely.** Reaktionen von o-Chinolacetaten mit Diazoalkanen, 4. Mitt.: Über die Einwirkung von Diazomethan auf o-Chinole 129

Swoboda, J., J. Derkosch und **F. Wessely.** Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 1. Mitt. 188

Tuppy, Hans und **Monier Shaker Faltaous.** Eine enzymatische Synthese der Alkaloide Hygrin, Cuskhygrin, Isopelletierin und Methylisopelletierin 167

Wessely, F., J. Swoboda und **G. Schmidt.** Über die Einwirkung von Thiolen und Sulfinsäuren auf Chinolacetate, 2. Mitt. 57

Zbiral, E., F. Wessely und **E. Lahrmann.** Über die thermische Umlagerung von o-Benzochinolen 92

FILED IN STACKS
MAY 1960

Im Mai 1960 erscheint:

Bibliographie der gerbereichemischen und ledertechnischen Literatur 1700—1956

Von

Prof. Ing. J. A. Sagoschen

Fachvorstand der Abteilung für Gerbereichemie und Ledertechnik an der Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chemische Industrie, Leiter der Versuchsanstalt für Lederindustrie Wien

unter Mitarbeit von

Dr. P. Stadler

Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München
(Vorstand: Prof. Dr. *W. Graßmann*)

Etwa 1360 Seiten. Gr.-8°. 1960

(Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Herausgegeben von *W. Graßmann*. Redigiert von *J. Trupke*. Band IV).

Ganzleinen S 4320.—, DM 720.—, sfr. 737.20, $ 171.40

Vorbestellpreis, gültig bis 30. Juni 1960

Ganzleinen S 3840.—, DM 640.—, sfr. 655.30, $ 152.35

Als Ergebnis einer mehr als 30jährigen Arbeit liegt nunmehr diese erst- und einmalige Bibliographie vor. Sie umfaßt unter Verarbeitung von mehreren tausend Buchpublikationen und Zeitschriftenjahrgängen das gesamte deutschsprachige Fachschrifttum der Originalarbeiten und die wichtigsten Referate über einschlägige fremdsprachige Arbeiten in deutschsprachigen Zeitschriften aus den Jahren 1700 bis 1956. Außerdem wurden auf Anregung des Herausgebers Herrn Professor Dr. *W. Graßmanns*, die wichtigsten fremdsprachigen Arbeiten der Kriegs- und Nachkriegsjahre, deren Referierung in den deutschsprachigen Zeitschriften aus zeitbedingten Gründen nicht möglich gewesen war, aufgenommen. Diese Zitate wurden durch Herrn Dr. *P. Stadler*, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München (Vorstand Prof. Dr. *W. Graßmann*) bearbeitet.

Die Sammlung des Materials wurde, aufbauend auf der Bibliothek des Deutschen Lederinstitutes in Freiberg/Sa. (Direktor: Prof. Dr. *F. Stather*), im Jahre 1924 begonnen und in dreißigjähriger emsiger Arbeit bis zum Jahre 1955, mit dem sie in sich abgeschlossen wurde, fortgeführt. Die Jahre 1956 und 1957 wurden mit den wichtigsten Arbeiten nachgetragen.

Die besondere Schwierigkeit der Arbeit lag darin, das einschlägige Schrifttum nicht nur in den eigentlichen Fachzeitschriften, sondern auch in den Zeitschriften auf verwandten und Grenzgebieten ausfindig zu machen. Dies gilt besonders für die Zeit vor 1900. Wohl gab es damals schon bedeutende Fachzeitschriften, und der „Leder-Herold" des Jahres 1897 registriert bereits 62 Fachblätter, davon 27 in deutscher Sprache. Viele davon stellen auch heute noch eine Fundgrube dar, umsomehr als sie technische und technisch-wissenschaftliche Beiträge mehr oder weniger regelmäßig brachten, so etwa die „Gerber-Zeitung" (seit 1858), die „Deutsche-Gerber-Zeitung" (1867), der „Gerber" (seit 1874), der „Gerber-Courier" (seit 1890), der „Ledermarkt" (seit 1893), aus dessen „Wissenschaftlich-Technischer Beilage" sich später (1902) das vom IVLIC herausgegebene „Collegium" entwickelte, und viele andere, die vielfach bis in den zweiten Weltkrieg hinein erschienen. Daneben mußten aber auch zahlreiche Zeitschriften der Chemie, wie etwa die „Chemiker-Zeitung", „Liebigs Annalen", „Zeitschrift für analytische Chemie", „Zeitschrift für angewandte Chemie", „Chemisches Repetitorium", „Chemisches Zentralblatt", die sich durch viele Jahrzehnte und oft bis zur Gegenwart erhalten haben, berücksichtigt und durchgesehen werden. Viele dieser Zeitschriften brachten und bringen Originalbeiträge, insbesondere aber wichtige Referate auch aus unserem Fachgebiet.

Der gerbereichemischen und ledertechnischen Forschung ebenso wie der Industrie auf diesen Gebieten steht mit dieser Bibliographie ein unschätzbares und auf lange Sicht auch unentbehrliches Hilfsbuch zur Verfügung.

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Georg Thieme Verlages, Stuttgart, bei.

Printed in Austria